

ZUR VERKNÜPFUNG DES BUTADIENS IN
COPOLYMEREN MIT STYROL BZW. α -METHYLSTYROL

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.

1977

vorgelegt von

Wolfgang Siebourg
Bonn-Bad Godesberg

1976

**ZUR VERKNÜPFUNG DES BUTADIENS IN
COPOLYMEREN MIT STYROL BZW. α -METHYLSTYROL**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.

vorgelegt von
Wolfgang Siebourg
Bonn-Bad Godesberg

1976

Dekan:	Prof. Dr. Ch. Rüchardt
Leiter der Arbeit:	Prof. Dr. H.-J. Cantow
Referent:	Prof. Dr. H.-J. Cantow
Korreferent:	Prof. Dr. W. Burchard

Tag der Verkündung des Prüfungsergebnisses: 10.02.1977



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1974 bis Dezember 1976 im Institut für Makromolekulare Chemie der Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg i. Br., unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H.-J. Cantow durchgeführt.

Ein Teilergebnis dieser Arbeit wurde veröffentlicht in einem Bericht über einen Vortrag von K.-F. Elgert beim Makromolekularen Kolloquium 1976 in Freiburg

"Neuere Ergebnisse der ^{13}C -NMR-Spektroskopie von Polymeren"

R. Wicke, G. Quack, W. Ritter, W. Siebourg, B. Stützel und K.-F. Elgert

Chemiker-Ztg. 100 (1976) 430

Herrn Professor Dr. H.-J. Cantow danke ich für die ideelle und materielle Unterstützung dieser Arbeit.

Herrn Dr. K.-F. Elgert danke ich für die fachliche Anleitung und zahlreiche Diskussionen sowie für die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen in seiner Arbeitsgruppe.

Meinen Kollegen in der Arbeitsgruppe danke ich für zahlreiche Ratschläge und für die kameradschaftliche Zusammenarbeit.

Fräulein M. Weishaar und Herrn F. Herzog danke ich für die Hilfe beim experimentellen Arbeiten und Erstellen der Abbildungen.

Dem Land Baden-Württemberg danke ich für die Gewährung eines Stipendiums nach dem Graduiertenförderungsgesetz.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545307_0013

Inhaltsverzeichnis

1.	Abkürzungsverzeichnis	1
2.	Einleitung	3
3.	Problemstellung	15
4.	Spektroskopische Untersuchungen an radikalischen Copolymeren aus Butadien und α -Methylstyrol	17
4.1.	Die quantitative Bestimmung der 1,2-Verknüpfung des Butadiens durch ^1H -NMR-Spektroskopie	17
4.2.	Die quantitative Bestimmung der 1,2-Verknüpfung des Butadiens durch IR-Spektroskopie	19
4.3.	^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen zur 1,2-Verknüpfung des Butadiens	22
5.	^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen an radikalischen Copolymeren aus Butadien und α -Methylstyrol mit hydrierter Butadieneinheit	30
5.1.	^{13}C -NMR-Spektren hydrierter Polybutadiene	30
5.2.	Zuordnung der ^{13}C -NMR-Spektren der Butadien- α -Methylstyrol-Copolymeren mit hydrierter Butadieneinheit	38
5.2.1.	Der Resonanzbereich der C-Atome des Phenylrings	38
5.2.2.	Der Resonanzbereich der gesättigten C-Atome	46
5.3.	Die quantitative Bestimmung der 1,2-Verknüpfung des Butadiens	55
6.	Spektroskopische Untersuchungen an radikalischen Copolymeren aus Butadien und Styrol	60
6.1.	Die quantitative Bestimmung der 1,2-Verknüpfung des Butadiens durch IR-Spektroskopie	60
6.2.	^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen zur 1,2-Verknüpfung des Butadiens	63
7.	^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen an radikalischen Copolymeren aus Butadien und Styrol mit hydrierter Butadieneinheit	65

7.1.	Zuordnung der ^{13}C -NMR-Spektren im Resonanzbereich der gesättigten C-Atome	65
7.2.	Die quantitative Bestimmung der 1,2-Verknüpfung des Butadiens	74
8.	Spektroskopische Untersuchungen an anionischen Copolymeren aus Butadien und α -Methylstyrol	76
8.1.	Die quantitative Bestimmung der 1,4-Verknüpfung des Butadiens durch ^1H -NMR-Spektroskopie	76
8.2.	Die quantitative Bestimmung der 1,4-Verknüpfung des Butadiens durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie	79
9.	Diskussion der Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen zur 1,2-Verknüpfung des Butadiens in radikalischen Copolymeren mit Styrol bzw. α -Methylstyrol	86
9.1.	Der Mechanismus der radikalischen Butadienpolymerisation	86
9.2.	Erweitertes Copolymerisationsmodell für den Zusammenhang von 1,2-Verknüpfung des Butadiens und dem Gehalt des Comonomeren im Monomergemisch	88
10.	Diskussion der Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen zur 1,4-Verknüpfung des Butadiens in anionischen Copolymeren mit α -Methylstyrol	104
10.1.	Der Mechanismus der mit n-Butyllithium initiierten anionischen Butadienpolymerisation	104
10.2.	Anwendung des erweiterten Copolymerisationsmodells auf den Zusammenhang von 1,4-Verknüpfung des Butadiens mit dem Gehalt von α -Methylstyrol im Monomergemisch	106
10.3.	Der Einfluss der Veränderung des Anteils an 1,4-Verknüpfungen des Butadiens auf die Häufigkeitsverteilung 1,2-zentrierter kompositiver Triaden	109
10.4.	Variation des α -Substituenten	117
11.	Die Bestimmung des r_A -Parameters des radikalischen Copolymerensystems Butadien- α -Methylstyrol unter Berücksichtigung der Depolymerisation	121

12.	Experimenteller Teil	128
12.1.	Herstellung und Reinigung der Monomeren, Initiatoren und Lösungsmittel	128
12.2.	Polymerisationsreaktionen	131
12.2.1.	Radikalische Copolymere aus Butadien und Styrol bzw. α -Methylstyrol	131
12.2.2.	Anionische Copolymere aus Butadien und α -Methylstyrol	132
12.2.3.	Anionische Copolymere aus 1,1-4,4-Tetradeuterobutadien und α -Trideutero- β, β -dideuterostyrol	133
12.2.4.	Anionische Copolymere aus Butadien und α -Äthylstyrol	135
12.3.	Polymeranaloge Hydrierung der Homo- und Copolymeren	135
12.4.	IR- und NMR-spektroskopische Messungen	136
13.	Zusammenfassung	139
14.	Anhang I Gleichungen zur Berechnung der Häufigkeiten kompositiver Diaden und Triaden	142
15.	Anhang II Ableitung einer Beziehung zur experimentellen Bestimmung des r_A -Parameters des radikalischen Butadien- α -Methyl- styrol-Copolymersystems unter Berücksichtigung der De- polymerisation	145
16.	Literaturverzeichnis	149

1. Abkürzungsverzeichnis

A	α -Methylstyrol
B	Butadien
E	α -Äthylstyrol
S	Styrol
m_A, m_B usw.	Molenbruch der Komponenten A, B usw. im Copolymeren
x_A, x_B usw.	Molenbruch der Komponenten A, B usw. im Monomergemisch
$B_{1,4} (B_{1,2})$	1,4-(1,2-)Verknüpfung des Butadiens im Polymeren
C, T, V	1,4-cis, 1,4-trans- und 1,2-verknüpfte Butadieneinheiten im Polymeren
A^*, B^*	polymerisationsaktives Zentrum
k_w	Wachstumsgeschwindigkeitskonstante der Polymerisation
k_d	Geschwindigkeitskonstante der Depolymerisation
k_{AB} usw.	Geschwindigkeitskonstante eines Wachstumsschrittes bei der binären Copolymerisation für das "ultimate"-Modell
k_{AAB} usw.	Geschwindigkeitskonstante eines Wachstumsschrittes bei der binären Copolymerisation für das "penultimate"-Modell
r_A usw.	"ultimate"-r-Parameter
r_{AA} usw.	"penultimate"-r-Parameter
P(ABA) usw.	Häufigkeit der Sequenz ABA im Copolymeren
P(A/B) usw.	bedingte Wahrscheinlichkeit, dass im Copolymeren eine A-Einheit auf eine B-Einheit folgt
I_1 usw.	Intensität des Resonanzsignals des C-Atoms 1

$F_A, F_O, F_\emptyset$

Flächen unter den Resonanzsignalen der H-Atome, die an gesättigte und an die ungesättigten C-Atome der olefinischen Doppelbindung und des Phenylrings gebunden sind

In Gleichungen bedeuten A, B, E, S die Konzentration der betreffenden Spezies.

2. Einleitung

Copolymere sind technisch wichtige Werkstoffe. Ihre makroskopischen Eigenschaften werden im wesentlichen durch ihre Primärstruktur bestimmt¹.

Untersuchungen zum strukturellen Aufbau von Copolymeren sind daher von grossem Interesse.

Bei der binären Copolymerisation unterscheidet man zwei kinetische Modelle für die Wachstumsreaktionen der aktiven Kettenenden, das "ultimate"-Modell und das "penultimate"-Modell.

In Abb. 1 ist das Reaktionsschema des "ultimate"-Modells wiedergegeben. Diese Modellvorstellung beinhaltet, dass allein die Reaktivität des aktiven Kettenendes gegenüber den Monomeren die Grösse der jeweiligen Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten bestimmt.

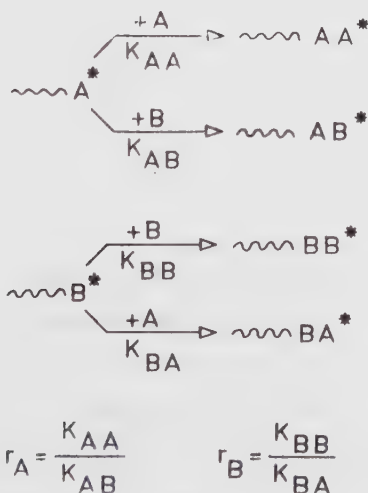


Abb. 1 Reaktionsschema für das "ultimate"-Modell

Die Copolymerisationsgleichung^{2,3} für dieses Modell beschreibt den quantitativen Zusammenhang von Monomermischung, Copolymerzusammensetzung und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten:

$$\frac{dA}{dB} = \frac{m_A}{m_B} = \frac{A}{B} \frac{r_A A + B}{r_B B + A} \quad (1)$$

wobei A und B die Konzentrationen der Monomeren A und B im Monomergemisch und m_A , m_B der Molenbruch der Komponenten im Copolymeren ist.

Der zeitliche Verlauf der Copolymerisation wird durch diese Gleichung nicht beschrieben, d.h. sie gilt nur für einen Umsatz = 0.

In der Praxis wird dies durch kleine Umsätze angenähert.

Die Copolymerisationsparameter r_A und r_B sind die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten der am aktiven Kettenende konkurrierenden Wachstumsreaktionen.

Sie sind ein Mass für die Reaktivität der aktiven Kettenenden gegenüber den Monomeren.

Für die Bestimmung der r-Parameter stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung³⁻⁶.

Die Kinetik der Copolymerisation des technisch wichtigen Systems Styrol-Butadien (SB-Copolymere), sowie die des Modellsystems α -Methylstyrol-Butadien (AB-Copolymere), die in Substanz bei +60°C mit AIBN initiiert werden, kann durch das "ultimate"-Modell beschrieben werden. Die Copolymerisationsdiagramme dieser Systeme mit den dazugehörigen r-Parametern sind in Abb. 2 dargestellt. Die Anwendung des "ultimate"-Modells auf das radikalische AB-System gilt jedoch nur mit Einschränkung, da die Homopolymerisationsschritte des α -Methylstyrols unter diesen Reaktionsbedingungen reversibel verlaufen^{7,77}.

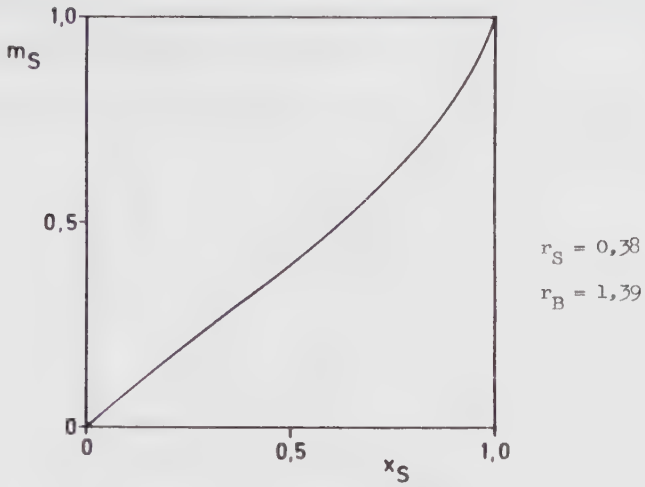


Abb. 2 a Copolymerisationsdiagramm und r -Parameter⁸ des radikalischen Systems Butadien-Styrol

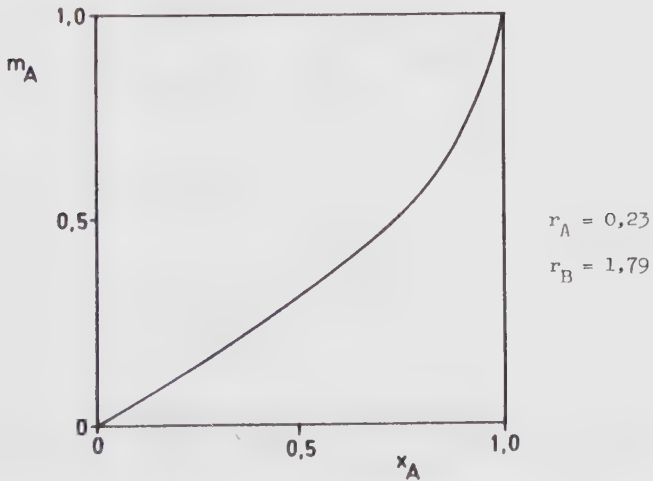
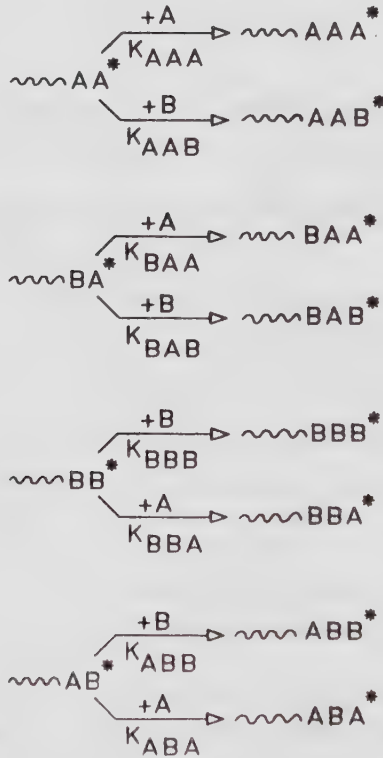


Abb. 2 b Copolymerisationsdiagramm und r -Parameter⁷ des radikalischen Systems Butadien- α -Methylstyrol ohne Berücksichtigung der Depolymerisation

Berücksichtigt man bei den Copolymerisationsreaktionen auch noch den Einfluss der zu vorletzt verknüpften Monomereinheit auf ein aktives Kettenende, spricht man von einem "penultimate"-Modell, dessen Reaktionsschema nachfolgend dargestellt ist:



$$r_{AA} = \frac{K_{AAA}}{K_{AAB}} \quad r_{BA} = \frac{K_{BAA}}{K_{BAB}} \quad r_{BB} = \frac{K_{BBB}}{K_{BBA}} \quad r_{AB} = \frac{K_{ABB}}{K_{ABA}}$$

Abb. 3 Reaktionsschema für das "penultimate"-Modell

Die erweiterte Copolymerisationsgleichung mit 4 r-Parametern wurde von Alfrey, Merz und Goldfinger⁹ aufgestellt:

$$\frac{dA}{dB} = \frac{1 + \frac{r_{BA} A/B (r_{AA} A/B + 1)}{r_{BA} A/B + 1}}{1 + r_{AB} B/A \frac{r_{BB} + A/B}{r_{AB} + A/B}} \quad (2)$$

Die Kinetik der Copolymerisation von Butadien und α -Methylstyrol, wobei das System in THF bei -78°C mit n-Butyllithium initiiert wird, entspricht dem "penultimate"-Modell¹⁰. Allerdings wird der "penultimate"-Effekt nur für die Verknüpfung des Butadiens beobachtet, so dass $r_{AA} = r_{BA}$ ist.

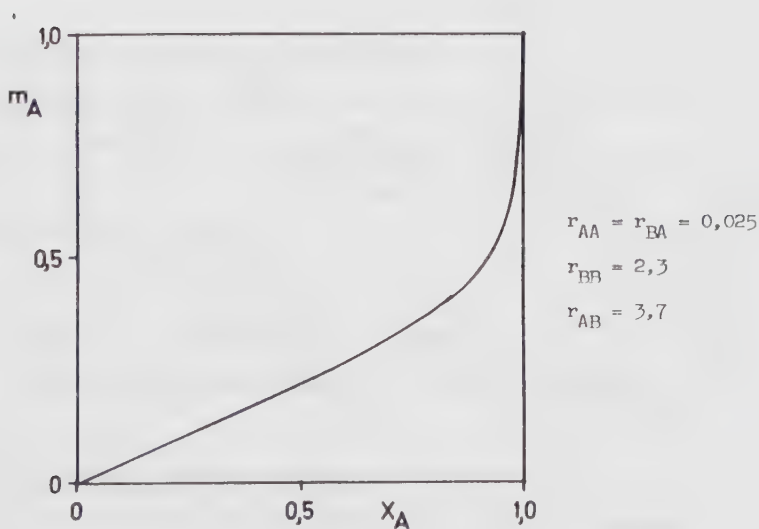


Abb. 4 Copolymerisationsdiagramm und r-Parameter¹⁰ des anionischen Systems Butadien- α -Methylstyrol

Die Depolymerisation hat bei derart tiefen Reaktionstemperaturen keinen Einfluss auf die Kinetik des Homopolymerisationsschrittes des α -Methylstyrols.

Das Copolymerisationsdiagramm und die r -Parameter sind in Abb. 4 dargestellt.

Bei der Copolymerisation werden die Monomeren in unterschiedlicher Abfolge in das Copolymere eingebaut.

Eine solche Abfolge von chemisch verschiedenen Monomereinheiten nennt man kompositive Sequenzen.

Die Häufigkeit bestimmter kompositiver Sequenzen, wie zum Beispiel kompositiver Triaden, kann mittels der bedingten Wahrscheinlichkeiten⁹ nach diesen beiden kinetischen Modellen berechnet werden. Die Gleichungen hierzu sind im Anhang I aufgeführt.

Abb. 5 zeigt die berechnete Häufigkeitsverteilung kompositiver Triaden in den radikalischen SB- und AB-Copolymeren als Funktion der Zusammensetzung des Monomergemisches. Bei dieser Auftragung sind die jeweiligen A-, B- und S-zentrierten Triaden auf 100 % normiert.

Analytisch nicht unterscheidbare Sequenzen wie z.B. AAB und BAA werden zusammengefasst.

Die Anwendung des "ultimate"-Modells auf die Berechnung der Häufigkeit der A-zentrierten Triaden ist wegen der bereits erwähnten Depolymerisation einer wachsenden α -Methylstyrolkette nicht exakt.

Es konnte aber gezeigt werden, dass die Depolymerisation keine grundsätzliche Veränderung des Verlaufs der Häufigkeitsverteilung der A-zentrierten Triaden bewirkt⁷.

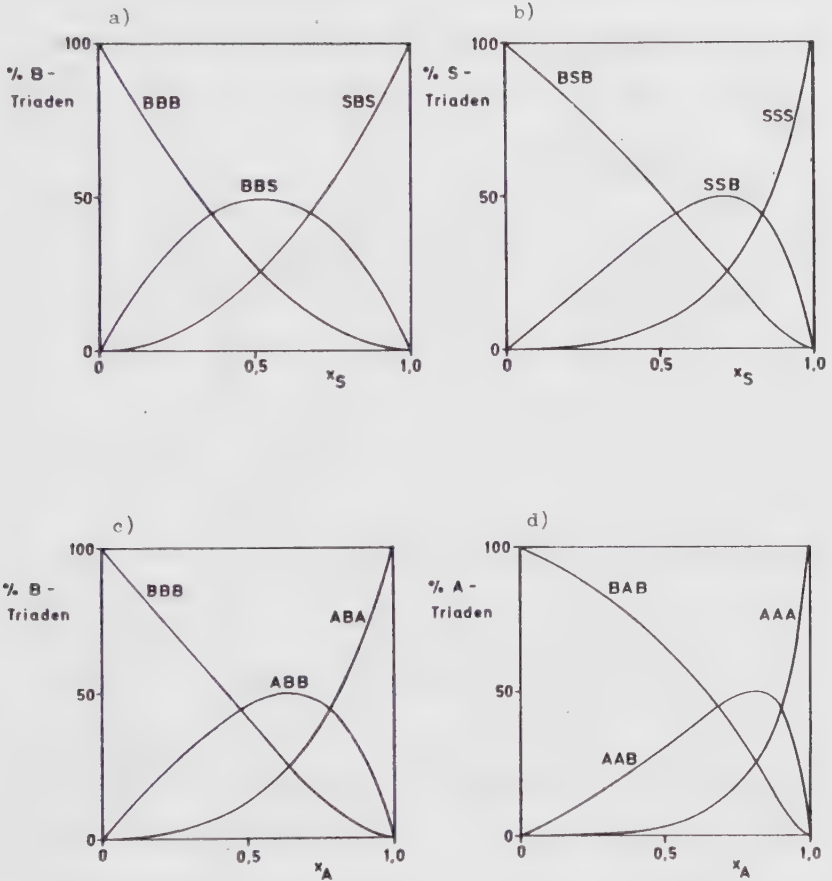


Abb. 5 Häufigkeitsverteilung der kompositiven Triaden der radikalischen Copolymersysteme Butadien-Styrol (a und b) und Butadien und α -Methylstyrol (c und d). Umsatz = 0
Die Verteilung der A-zentrierten Triaden ist ohne Berücksichtigung der Depolymerisation gerechnet.

Abb. 6 zeigt den Verlauf der B-zentrierten Triaden in anionischen AB-Copolymeren unter Berücksichtigung des "penultimate"-Effekts.

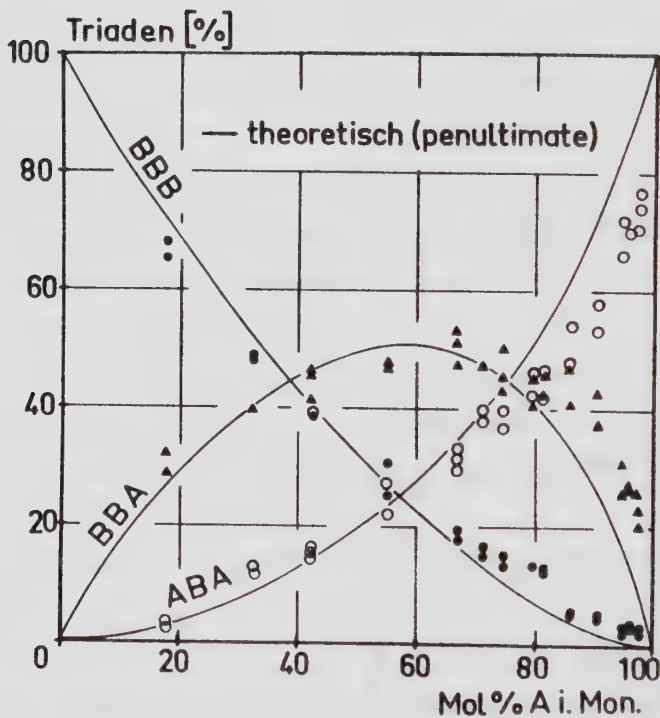
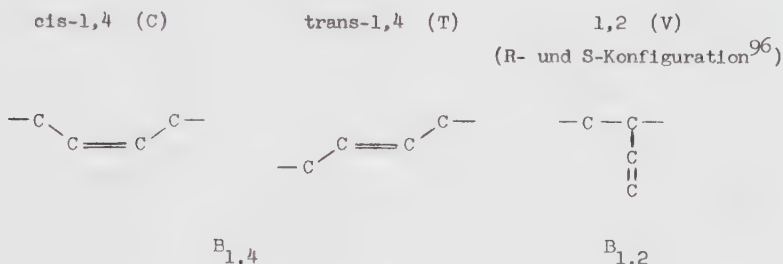


Abb. 6 Verteilung der B-zentrierten Triaden in anionischen AB-Copolymeren (n-Bu-Li, THF, -78°C) bei jeweils 100 % Butadienverbrauch¹⁰

Die Abweichung der gemessenen Triadenhäufigkeit von den berechneten im Monomermischungsbereich $x_A > 0,7$ wird von Seiler¹⁰ durch eine Änderung der Verknüpfungsart des Butadiens in der Sequenz ABA gedeutet.

Butadien kann bei Polymerisationsreaktionen je nach den Reaktionsbedingungen in vier verschiedenen Konfigurationen in ein Homo- oder Copolymeres eingebaut werden:



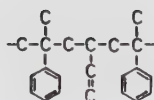
Ohne Berücksichtigung der absoluten Konfiguration 1,2-verknüpfter Butadieneinheiten gibt es in einem Butadienhomopolymeren 27 Kombinationsmöglichkeiten für die Bildung T-, C- und V-zentrierter Triaden.

Allgemein bezeichnet man sie als konfigurative Sequenzen.

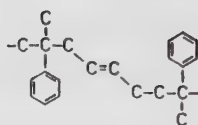
Bei den Modellcopolymeren aus Butadien und -Methylstyrol lassen sich demnach die kompositiven Sequenzen weiter in konfigurative Sequenzen unterteilen gemäss den Verknüpfungsmöglichkeiten des Butadiens.

Die sich daraus ergebenden konfiguratив unterscheidbaren kompositiven Triaden dieses Systems sind in Abb. 7 und Abb. 8 dargestellt.

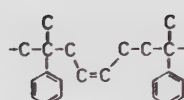
Ohne Berücksichtigung der Taktizität¹¹ bezüglich B und A gibt es für dieses Copolymersystem 34 konfiguratив unterscheidbare kompositive Triaden.



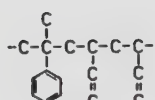
1. -A-v-A



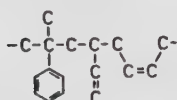
2. -A T-A



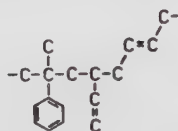
3. -A C-A



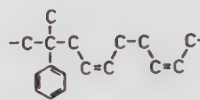
4. -A-v-v



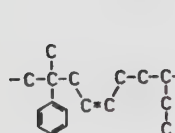
5. -A-v C



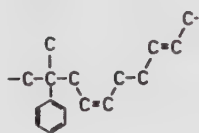
6. -A-v T



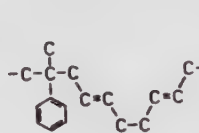
7. -A C C



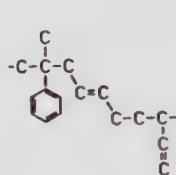
8. -A C-v



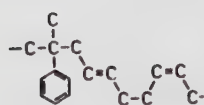
9. -A C T



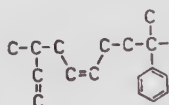
10. -A T T



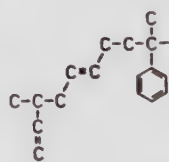
11. -A T-v



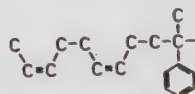
12. -A T C



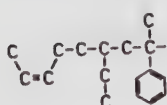
13. -v C-A



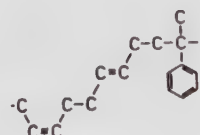
14. -v T-A



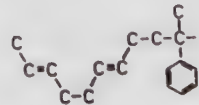
15. C C-A



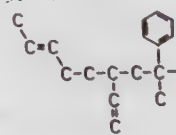
16. C-v-A



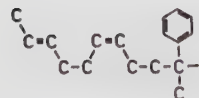
17. C T-A



18. T T-A

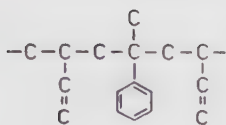


19. T-v-A

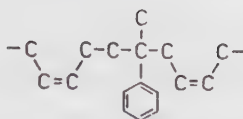


20. T C-A

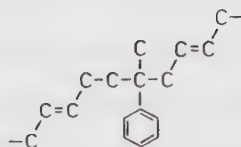
Abb. 7 B-zentrierte konfiguratativ unterscheidbare kompositive Triaden



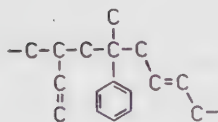
1. -v-A-v



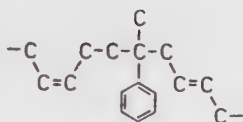
2. C-A C



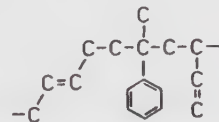
3. T-A T



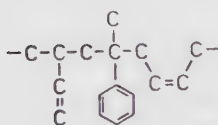
4. -v-A T



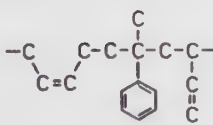
5. C-A T



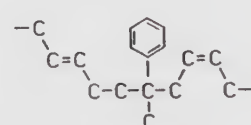
6. T-A-v



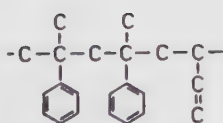
7. -v-A C



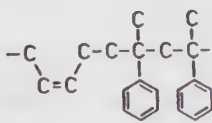
8. C-A-v



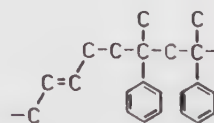
9. T-A C



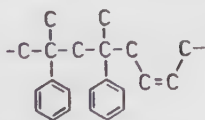
10. -A-A-v



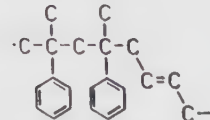
11. C-A-A



12. T-A-A



13. -A-A C



14. -A-A t

Abb. 8 A-zentrierte konfiguratv unterscheidbare kompositive Triaden

Hierbei gilt für das radikalische AB-System, dass das Butadien vorwiegend 1,4-trans- und 1,4-cis-verknüpft ist⁷, während es in anionischen AB-Copolymeren vorwiegend 1,2-verknüpft ist¹⁰.

Die Berechnung der Häufigkeiten solcher konfiguratив unterschiedlicher kompositiver Triaden nach den kinetischen Modellen der binären Copolymerisation ist nicht mehr möglich.

Es ist fraglich, ob sich die Konfigurationen der eingebauten Butadieneinheiten in gleicher Weise auf die kompositiven Sequenzen verteilen wie in den Homopolymeren^{10,12}.

Die Bestimmung der Häufigkeit von konfiguratив verschiedenen kompositiven Triaden muss durch Analyse der Copolymeren erfolgen.

Die Analysenmethoden, die hierfür derzeit erfolgreich eingesetzt werden können, sind die ^1H -NMR-Spektroskopie¹³⁻¹⁵ und die ^{13}C -NMR-Spektroskopie^{16,17}.

3. Problemstellung

Bei ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen an anionisch hergestellten Modellcopolymeren aus Butadien und α -Methylstyrol wurde von Seiler¹⁰ festgestellt, dass die gemessene Verteilung der Häufigkeit $B_{1,2}$ -zentrierter Triaden als Funktion der Zusammensetzung des Monomergemisches einen systematischen Gang gegenüber der berechneten Häufigkeitsverteilung mit steigendem A-Gehalt im Monomergemisch zeigt (Vgl. auch Abb. 6).

Aufgrund qualitativer Hinweise durch IR-spektroskopische Messungen wurde dieser Befund dahingehend gedeutet, dass der $B_{1,4}$ -Anteil im Copolymeren mit steigendem A-Gehalt im Monomergemisch zunimmt.

^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen⁷ an radikalischen AB-Copolymeren ergaben, dass mit steigendem A-Gehalt im Copolymeren die Intensitäten der für eine 1,2-verknüpfte Butadieneinheit charakteristischen Resonanzsignale überproportional abnehmen. Dieser Effekt konnte nicht erklärt werden.

Durch eigene orientierende ^{13}C -NMR-spektroskopische Messungen in der vorangegangenen Diplomarbeit¹⁸ wurde festgestellt, dass die relativ geringen Änderungen des $B_{1,4}$ -Anteils reproduzierbar gemessen werden können.

Es sollte daher durch geeigneten Einsatz der spektroskopischen Methoden die Abhängigkeit der $B_{1,4}$ -Verknüpfung als Funktion des A-Gehalts im Monomergemisch quantitativ bestimmt werden, sowohl für die anionisch als auch für die radikalisch hergestellten AB-Copolymeren. Durch Variation des α -Substituenten des Styrols soll der Einfluss des Comonomeren auf die Verknüpfung des Butadiens geprüft werden.

Unter Berücksichtigung der bisherigen Kenntnisse über den Reaktionsmechanismus der radikalischen und anionischen Butadienpolymerisation sollte versucht werden, eine mathematische Beziehung aufzustellen, die den Zusammen-

hang zwischen Monomermischung und Struktur des Butadiens im Copolymeren vollständig wiedergibt.

Ferner sollte der Einfluss der Veränderung der Häufigkeit der 1,4-Verknüpfung des Butadiens mit dem α -Methylstyrolgehalt im Monomergemisch auf die Messung und formalkinetische Berechnung der Häufigkeit der B-zentrierten Triaden untersucht werden.

4. Spektroskopische Untersuchungen an radikalischen Copolymeren aus Butadien und α -Methylstyrol

4.1. Die quantitative Bestimmung der 1,2-Verknüpfung des Butadiens durch ^1H -NMR-Spektroskopie

Die Bestimmung des $B_{1,2}$ -Anteils in statistischen AB-Copolymeren mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie ist sehr schwierig, da im Gegensatz zum Polybutadien keine isolierten Banden für die Protonen der $B_{1,2}$ - bzw. $B_{1,4}$ -Einheiten im Copolymerspektrum zu finden sind. Abb. 9 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum eines AB-Copolymeren mit einem Butadienanteil von 50 Mol%. Die Strukturskizzen zeigen, wie die Protonen der verschiedenen Strukturen den Signalflächen zuzuordnen sind. Dies ist auch in der nachfolgenden Tabelle dargestellt.

Flächenbezeichnung	F_A	F_O	F_ϕ
Chemische Verschiebung (ppm)	0,1-2,5	4,5-5,4	6,7-7,4

Tabelle 1

Bezeichnet man den Anteil der $B_{1,4}$ -Verknüpfungen mit $B_{1,4}$, den $B_{1,2}$ -Anteil mit $B_{1,2}$ und den A-Gehalt mit A, so kann man folgendes linear unabhängige Gleichungssystem aufstellen:

$$4 B_{1,4} + 3 B_{1,2} + 5 A = F_A \quad (3a)$$

$$2 B_{1,4} + 3 B_{1,2} = F_O \quad (3b)$$

$$5 A = F_\phi \quad (3c)$$

Durch Auflösen dieses Gleichungssystems nach $B_{1,2}$ erhält man:

$$\frac{2 F_O - F_A + F_\phi}{3} = B_{1,2} \quad (4a)$$

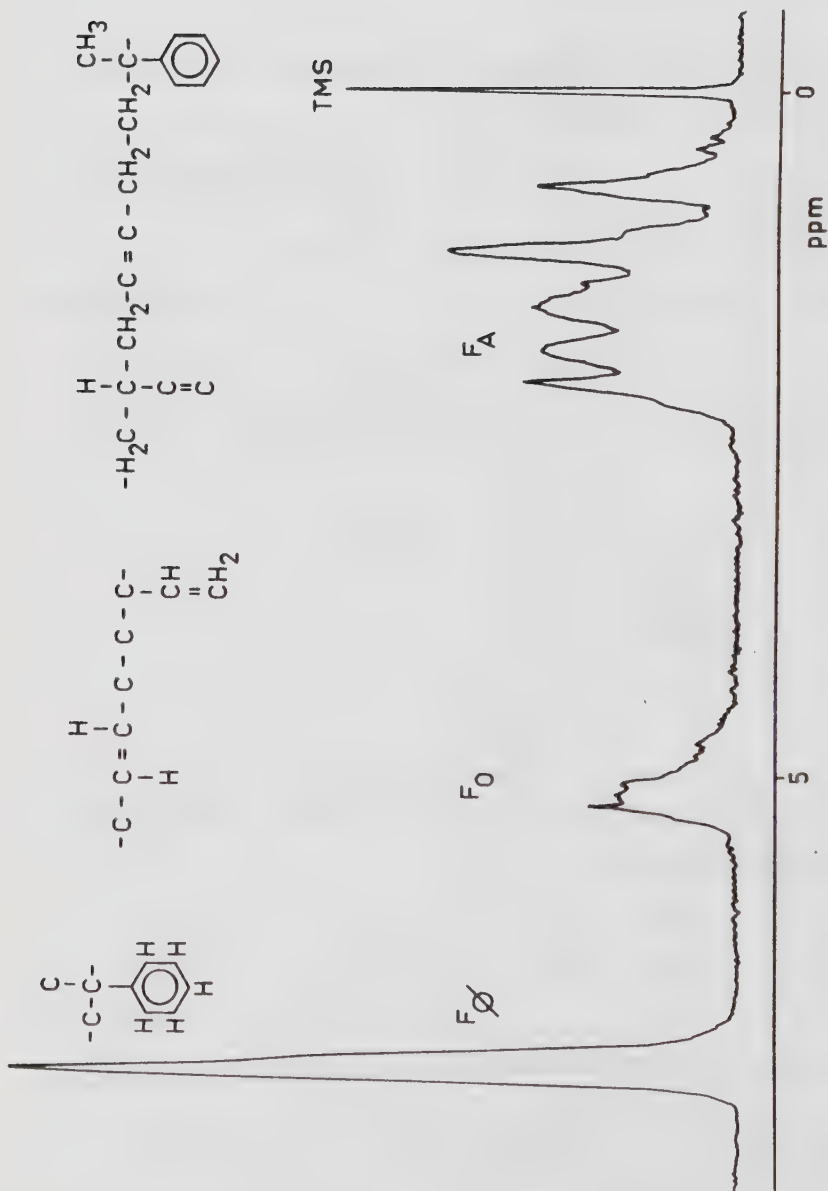


Abb. 9 ^1H -NMR-Spektrum eines radikalischen AB-Copolymeren

Entsprechend erhält man für $B_{1,4}$:

$$\frac{F_A - F_{\phi} - F_O}{2} = B_{1,4} \quad (4b)$$

Die Formel für den auf Gesamtbutadien normierten $B_{1,2}$ -Anteil lautet:

$$100 \frac{2 (2 F_O - F_A + F_{\phi})}{F_O + F_A - F_{\phi}} = B_{1,2} (\%) \quad (5)$$

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der radikalischen AB-Copolymeren wurden nach Gleichung (15) ausgewertet.

Der mittlere Fehler für die Bestimmung der Signalf Flächen betrug bei diesen Spektren etwa 5 %.

Eine Berechnung der Fehlerfortpflanzung zeigt, dass der absolute Fehler für den normierten $B_{1,2}$ -Anteil auf 10 % anwächst. Da der maximale $B_{1,2}$ -Anteil jedoch nur 20 % beträgt, ist der relative Fehler günstigstenfalls 50 %.

Die Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erbrachte auch keine signifikante Änderung des $B_{1,2}$ -Anteils mit der Copolymerzusammensetzung.

4.2. Die quantitative Bestimmung der 1,2-Verknüpfung des Butadiens durch IR-Spektroskopie

Die IR-spektroskopische Bestimmung¹⁹⁻²⁴ der Anteile der Strukturen trans-1,4 und 1,2 in Polybutadien erfolgt nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz durch Auswerten der Absorptionsbanden bei

$$\begin{array}{ll} 966 \text{ cm}^{-1} & \text{für trans-1,4} \\ 911 \text{ cm}^{-1} & \text{für 1,2} \end{array}$$

Der cis-1,4-Anteil wird durch Differenzbildung zur Einwaage bestimmt, da die Absorptionsbanden der cis-Doppelbindung sehr breit sind und sehr kleine Extinktionskoeffizienten haben¹⁴⁻²⁴.

In der nachfolgenden Tabelle ist die Zusammensetzung dreier radikalisch hergestellter Polybutadiene aufgeführt. Die eigene Probe wurde analog den AB-Copolymeren mit AIBN bei 60°C in Substanz hergestellt. Die Literaturwerte von Hampton¹⁹ und Binder²⁰ wurden an Emulsionspolymerisaten gemessen. Der cis-1,4-Anteil wurde von den Autoren ebenfalls aus Differenz zur Einwaage bestimmt.

Probe	Temp. °C	% cis	% trans	% 1,2
WS 54	60	22,0	58,0	20,0
Hampton	50	18,6	59,3	19,7
Binder	50	17,9	64,9	17,2

Tabelle 2

Bei den Copolymeren mit A muss der cis-Anteil durch Differenzmessung ermittelt werden, da der Phenylring im Bereich der cis-Bande starke Absorptionsbanden aufweist^{19,20}.

Abb. 4 zeigt vier Ausschnitte aus IR-Copolymerspektren im Bereich von 850 cm⁻¹ bis 1000 cm⁻¹ mit von links nach rechts steigendem Gehalt von A im Monomergemisch. Man erkennt deutlich, dass die Bande der B_{1,2}-Absorption bei 911 cm⁻¹ überproportional abnimmt. Poly- α -Methylstyrol hat bei 962 cm⁻¹ eine schwache Absorptionsbande. Ihre Extinktion bleibt bei der Bestimmung der Extinktion der trans-Bande bei 966 cm⁻¹ unberücksichtigt.

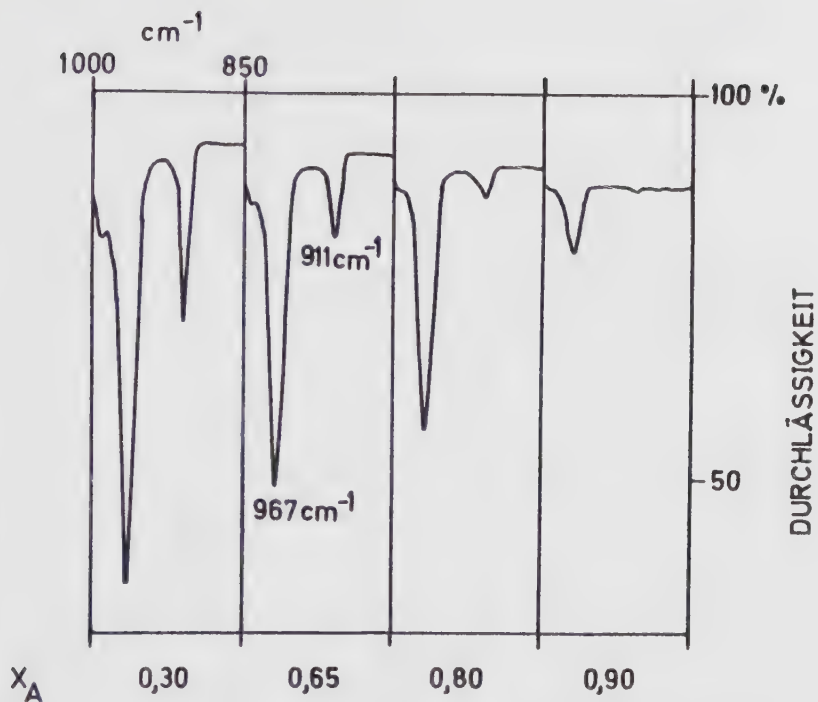


Abb. 10 IR-Spektren radikalischer AB-Copolymeren Ausschnitte von
850 - 1000 cm^{-1}

Die Auswertung der IR-spektroskopischen Messungen ist in Tabelle 3 zusammengefasst. Die m_A -Werte wurden aus den ^1H -NMR-Spektren ermittelt unter der Annahme eines konstanten $B_{1,2}$ -Anteils von 20 %⁷. Die Strukturanteile sind auf den Butadienanteil im Copolymeren normiert.

x_A	m_A	% cis	% trans	% 1,2
0,30	0,201	20,3	62,8	16,9
0,45	0,281	21,8	62,7	15,5
0,65	0,431	22,0	66,1	11,9
0,80	0,539	21,4	71,7	6,9
0,85	0,606	22,5	69,8	7,7
0,90	0,645	23,9	72,2	3,9

Tabelle 3

4.3. ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen zur 1,2-Verknüpfung des Butadiens

Die grosse Empfindlichkeit der chemischen Verschiebung des ^{13}C -Kernresonanzsignals auf Nachbargruppeneffekte lässt es geeignet erscheinen, die $B_{1,2}$ -Verknüpfungen in AB-Copolymeren mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie zu untersuchen.

Bei ungesättigten Polymeren eignet sich hierzu besonders der Resonanzbereich der Olefin-C-Atome, wie es bei Mikrostrukturuntersuchungen an Polybutadienen gezeigt werden konnte^{16,25-32}.

Abb. 11a zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum eines radikalisch hergestellten Polybutadiens (AIHN, $T=60^\circ\text{C}$).

Der Resonanzbereich der ungesättigten C-Atome wurde von Stiltzel⁷ vollständig zugeordnet.

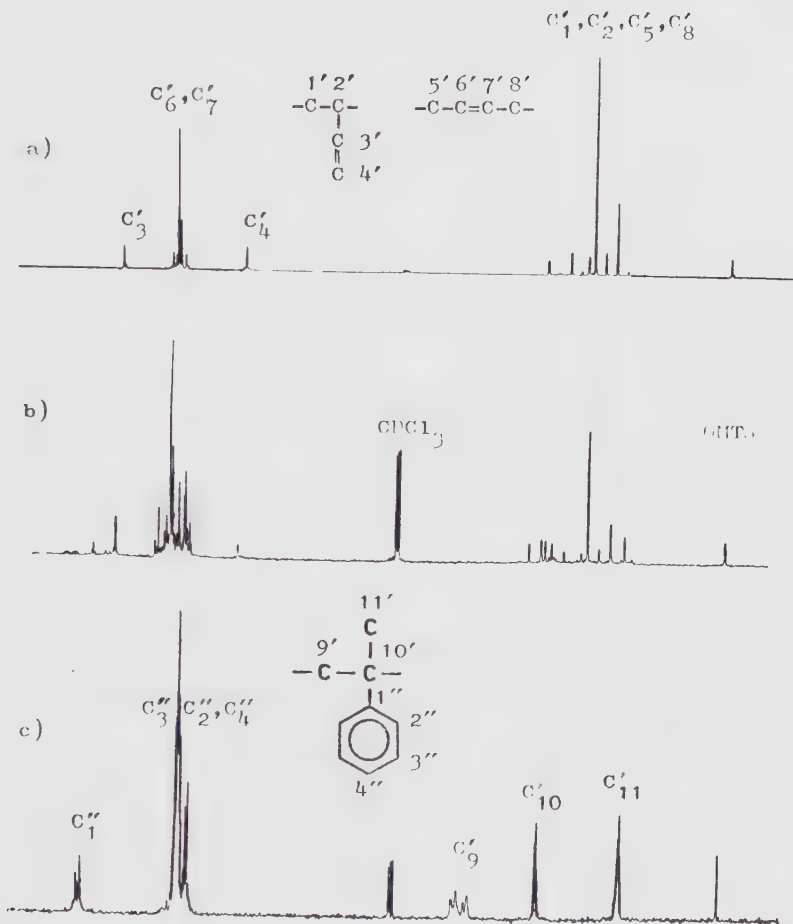


Abb. 11 ^{13}C -NMR-Spektren eines radikalisch dargestellten Polybutadiens (a), eines radikalisch dargestellten AB-Copolymeren (b) und von Poly- α -Methylstyrol (c)

Nachfolgend sind die Resonanzbereiche der ungesättigten C-Atome aufgeführt, wobei für die C-Atome 6' und 7' der cis- und trans-zentrierten Sequenzen nur eine Bereichsangabe gemacht wird:

C-Atom	Sequenz	Chem. Verschiebung ⁷ (ppm)
C _{6'} , C _{7'}	C -V C	126,98 - 131,01
C _{4'}	T -V T	113,26
C _{3'}	C -V C	141,95

Die Zuordnung des Resonanzbereiches der ungesättigten C-Atome in den ¹³C-NMR-Spektren der AB-Copolymeren ist sehr schwierig, da sich die Resonanzbereiche der Olefin-C-Atome und der Phenylring-C-Atome teilweise überlagern.

In Abb. 11 ist dieser Sachverhalt durch den Vergleich der beiden Homopolymerspektren (a und c) mit dem Copolymerspektrum (b) dargestellt.

Zur Klärung der Zuordnung in diesem Resonanzbereich wurden in der Diplomarbeit von Ritter³³ ¹³C-NMR-Spektren von AB-Copolymeren untersucht, bei denen das Butadien in 2-Stellung mit dem ¹³C-Isotop angereichert wurde.

Abb. 12 zeigt die Resonanzbereiche der ungesättigten C-Atome in den ¹³C-NMR-Spektren zweier angereicherter AB-Copolymeren unterschiedlicher Zusammensetzung.

Wie schon in der Einleitung gezeigt wurde, können in AB-Copolymeren ohne Berücksichtigung der Taktizität bzw. der Cotaktizität der seitenständigen Substituenten ³⁴ konfigurativ unterscheidbare kompositive Triaden vorkommen. Davon entfallen 14 auf die A-zentrierten Triaden und 20 auf die B-zentrierten Triaden. Eine A-Einheit besteht aus 9 und eine B-Einheit aus 4 C-Atomen, d.h. in den kompositiven Triaden gibt es 206 magnetisch unter-

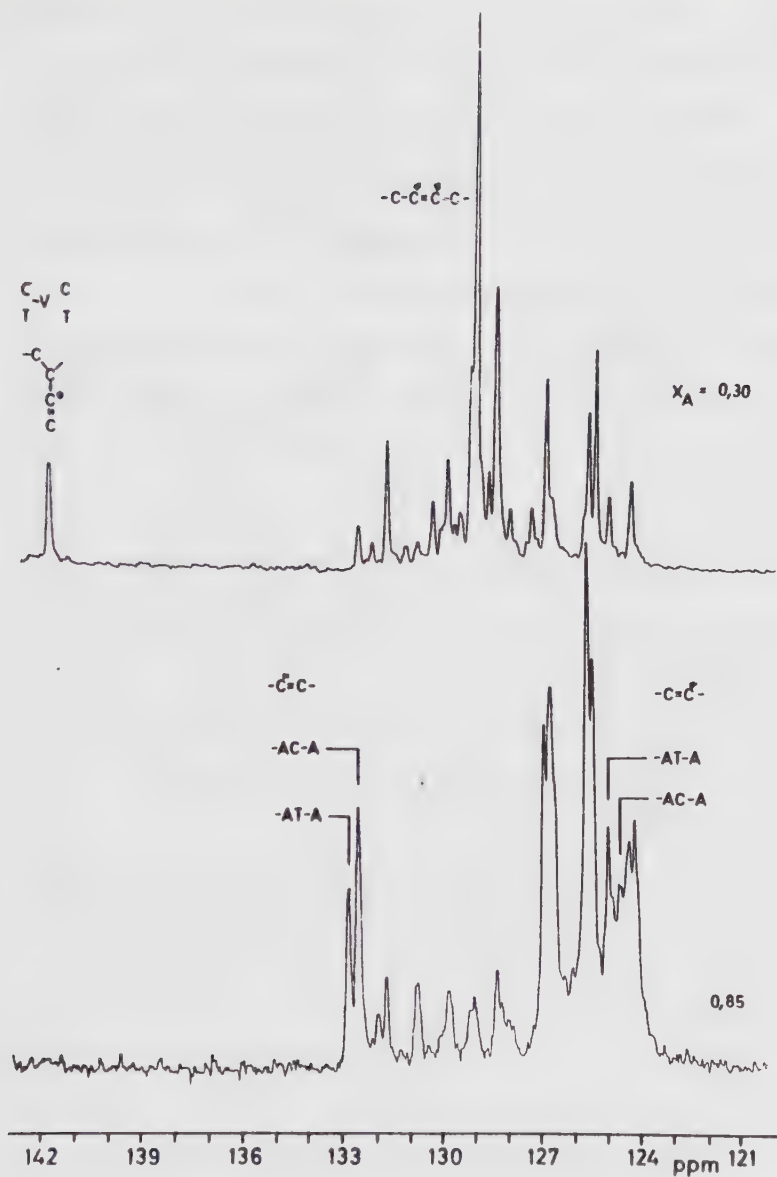


Abb. 12 Resonanzbereich der ungesättigten C-Atome in den ^{13}C -NMR-Spektren radikalischer Copolymeren aus α -Methylstyrol und 2- ^{13}C -Butadien (Anreicherungsgrad 5 %)

scheidbare C-Atome. Hinzu kommen noch die magnetisch unterscheidbaren C-Atome der Homopolymerblöcke. Ihre Anzahl beträgt beim Poly- α -Methylstyrol 9 und im Polybutadien bei Berücksichtigung konfigurativer Triaden 100. Insgesamt können in einem AB-Copolymeren 315 magnetisch unterscheidbare C-Atome vorkommen, und damit 315 Resonanzsignale im ^{13}C -NMR-Spektrum. Durch die verschiedene konfigurative Anordnung der seitenständigen Substituenten werden noch weitere Resonanzsignale erzeugt.

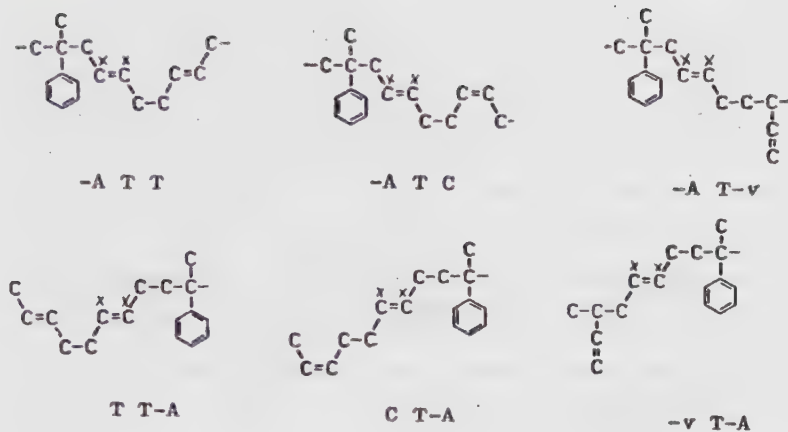
Im Resonanzbereich der C-Atome 6' und 7' der radikalischen AB-Copolymeren, der etwa 4 ppm umfasst, ist mit 28 Resonanzsignalen von kompositiven Triaden und 32 Resonanzsignalen konfigurativen Triaden längerer $\text{B}_{1,4}$ -Blöcke zu rechnen.

Neben der grossen Resonanzsignaldichte, der Überlagerung mit den Resonanzsignalen der C-Atome des Phenylringes wird die Zuordnung durch die starke Erniedrigung der Partialintensitäten mit zunehmender Konfigurationsvielfalt erschwert.

Die isolierte $\text{B}_{1,4}$ -Sequenz ABA teilt sich in zwei isomere Formen AC-A und AT-A und man erhält 4 Resonanzsignale für die C-Atome 6' und 7'.

Ihre Partialintensität beträgt $P(\text{ABA})/4$.

Geht man über zur BBA-Triade, so gibt es schon jeweils 6 unterscheidbare isomere Formen für die 1,4-cis- und trans-zentrierten Triaden, wie das Beispiel der T-zentrierten Triaden zeigt:



Man erhält also 24 Resonanzsignale für die C-Atome 6' und 7'.

Ihre Partialintensität beträgt $P(\text{BBA})/24$.

Aufgrund dieser Schwierigkeiten konnten bisher nur die Resonanzsignale der isolierten $B_{1,4}$ -Sequenzen AT-A und AC-A zugeordnet werden:

C-Atom	Sequenz	Chem. Verschiebung ³³ (ppm)
6'	-A C-A	124,8
7'	-A C-A	132,63
6'	-A T-A	125,12
7'	-A T-A	132,90

Quantitative Messungen zur Bestimmung des $B_{1,2}$ -Anteils waren wegen der mangelnden Zuordnung nicht durchführbar.

Das Resonanzsignal bei 141,95 ppm des C-Atoms 3' der Sequenz $\overset{C}{T}-\overset{C}{V}_T$ im ^{13}C -NMR-Spektrum der Copolymerprobe mit $x_A = 0,3$ (Abb. 12a) fehlt im Spektrum der Probe mit $x_A = 0,85$, ohne dass in diesem Resonanzbereich ein neues beobachtet wird, dass der Sequenz $\overset{C}{T}-V-A$ oder $-A-\overset{C}{V}_T$ oder $-A-V-A$ zuzuordnen wäre. Aufgrund der Anreicherung um den Faktor 5 wird durch diese Spektren der in Abb. 13 dargestellte Befund erhärtet, dass die Intensitäten der Resonanzsignale, die der Konzentration der Sequenz $\overset{C}{T}-\overset{C}{V}_T$ proportional sind, mit steigendem A-Gehalt im Copolymeren abnehmen und keine anderen $B_{1,2}$ -zentrierten Sequenzen gebildet werden.

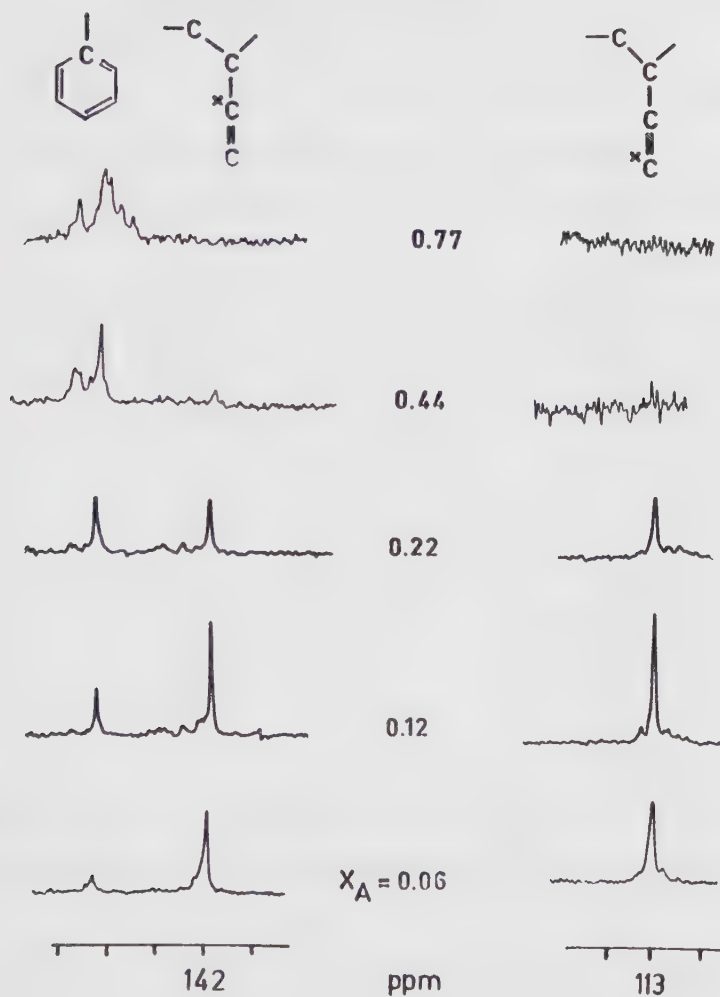
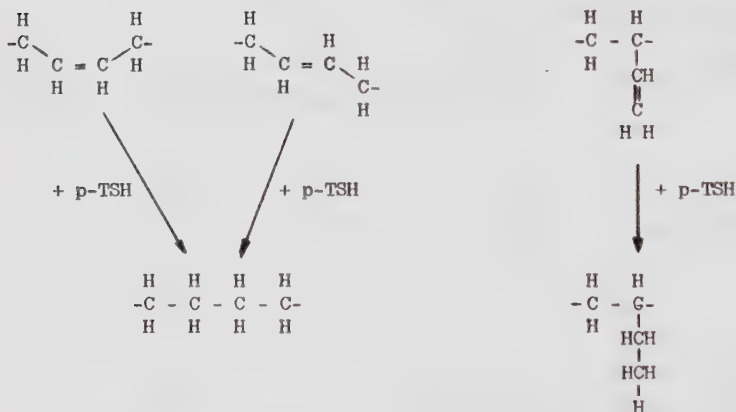


Abb. 13 ^{13}C -NMR-Spektren der radikalischen AB-Copolymeren. Resonanzbe-
reiche der C-Atome 3', 4' und 1"^{7,18}

5. ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen an radikalischen Copolymeren
aus Butadien und α -Methylstyrol mit hydrierter Butadieneinheit

5.1. ^{13}C -NMR-Spektren hydrierter Polybutadiene

Hydriert man die Doppelbindungen in einem Polybutadien durch Reaktion mit p-Toluolsulfonsäurehydrazid (p-TSH), so erhält man ein vollständig gesättigtes Polymeres³⁴⁻³⁷:



Die Unterscheidung der 1,4-Verknüpfung in cis und trans ist nach der Hydrierung nicht mehr möglich, die Unterscheidbarkeit von 1,4- und 1,2-Verknüpfungen bleibt jedoch erhalten.

In den ^{13}C -NMR-Spektren ist die gesamte Information über das hydrierte Polybutadien im Resonanzbereich der gesättigten C-Atome zu finden, was in Abb.

14 anschaulich dargestellt ist.

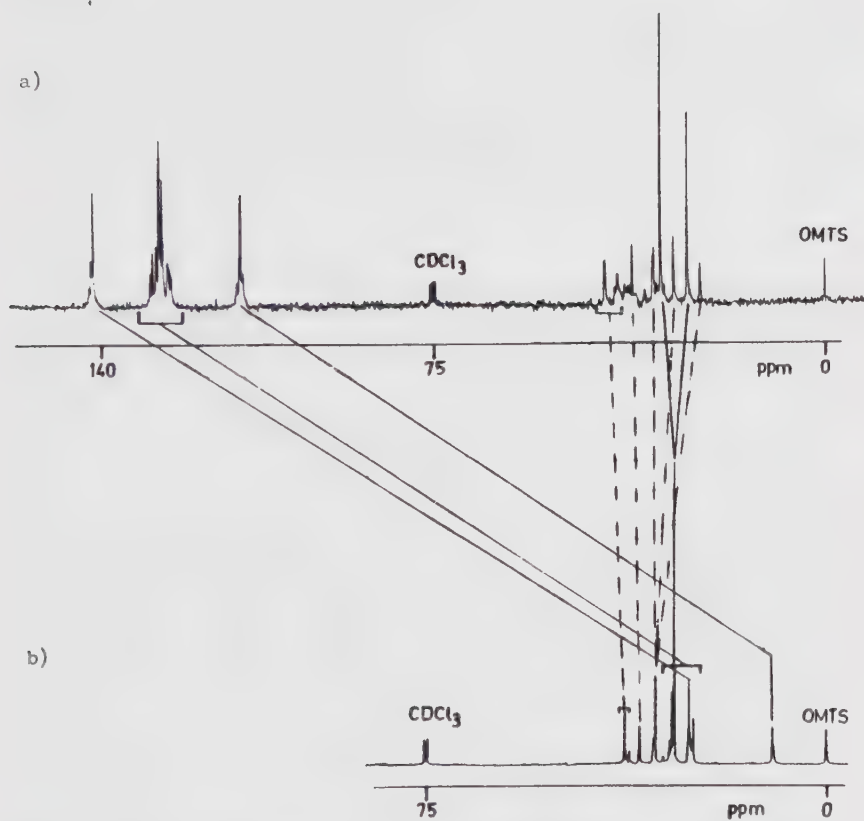


Abb. 14 Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von einem Polybutadien (a) und dem hydrierten Produkt (b)

Wie man der nachfolgenden Übersicht über die unterscheidbaren Strukturen in einem hydrierten Polybutadien entnehmen kann, gibt es in einem hydrierten Polybutadien bis zu 16 magnetisch verschiedene C-Atome und damit ebenso viele Resonanzlinien im ^{13}C -NMR-Spektrum zuzüglich derer, die durch die konfigurative Anordnung des seitenständigen Äthylrestes erzeugt werden.

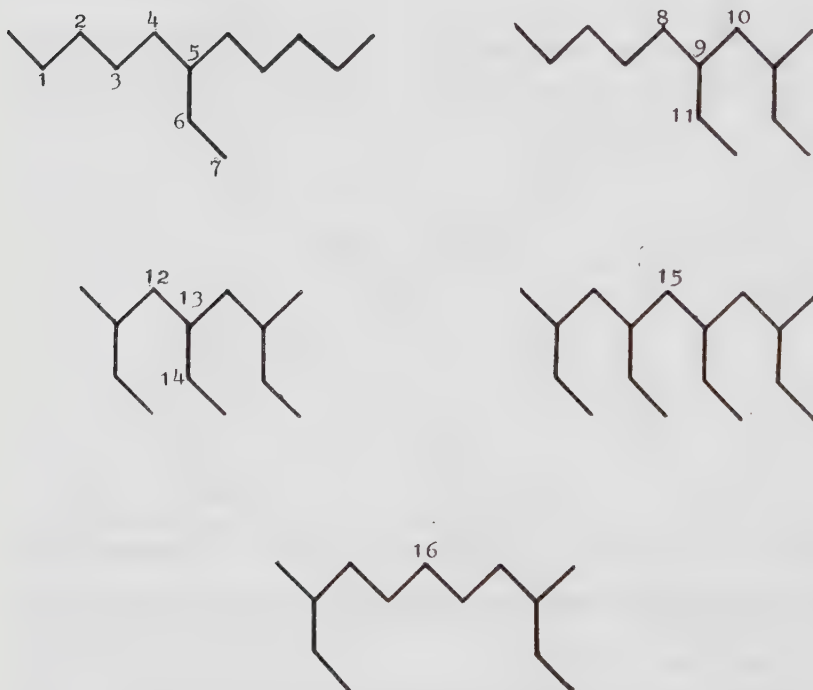


Abb. 15 Übersicht über die ^{13}C -NMR-spektroskopisch unterscheidbaren Strukturen in hydrierten Polybutadienen

Die Zuordnung der Resonanzsignale in den ^{13}C -NMR-Spektren der hydrierten Polybutadiene wurde bereits von Clague³² et al. durchgeführt. In Abb. 16

sind die ^{13}C -NMR-Spektren zweier hydrierter Polybutadiene unterschiedlichen $\text{B}_{1,2}$ -Gehalts mit der Zuordnung der Resonanzsignale abgebildet.

Die chemischen Verschiebungen der Resonanzsignale wurden nach Lindemann und Adams³⁸ berechnet. In Tabelle 4 sind die berechneten und gemessenen chemischen Verschiebungen der Resonanzsignale eingetragen.

C-Atom Nr.	Chemische Verschiebung (ppm)		Δ ppm	C-Atom Nr.	Chemische Verschiebung (ppm)		Δ ppm
	ber.	beob.			ber.	beob.	
1	29,25	29,04	-0,21	8	32,01	32,87	0,86
2	29,51	29,52	0,01	9	35,30	35,61	0,31
3	27,02	26,12	-0,9	10	37,73	37,89	0,16
4	33,77	32,65	-1,02	11	26,56	25,28	-0,28
5	38,37	38,29	-0,08	12	38,00	38,18	0,18
6	26,21	25,32	-0,89	13	34,23	33,17	-1,06
7	10,61	10,20	-0,41	14	26,91	25,93	-0,98
		10,00	-0,61	15	38,23	38,74	0,51
		9,87	-0,74	16	29,68	30,04	0,36

Tabelle 4

Die Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen ppm-Werten betragen maximal 1,02 ppm.

Die Grösse der Abweichungen kann nicht nur damit erklärt werden, dass die Parametersätze, die der Berechnungsmethode zu Grunde liegen, temperaturabhängig sind³⁹.

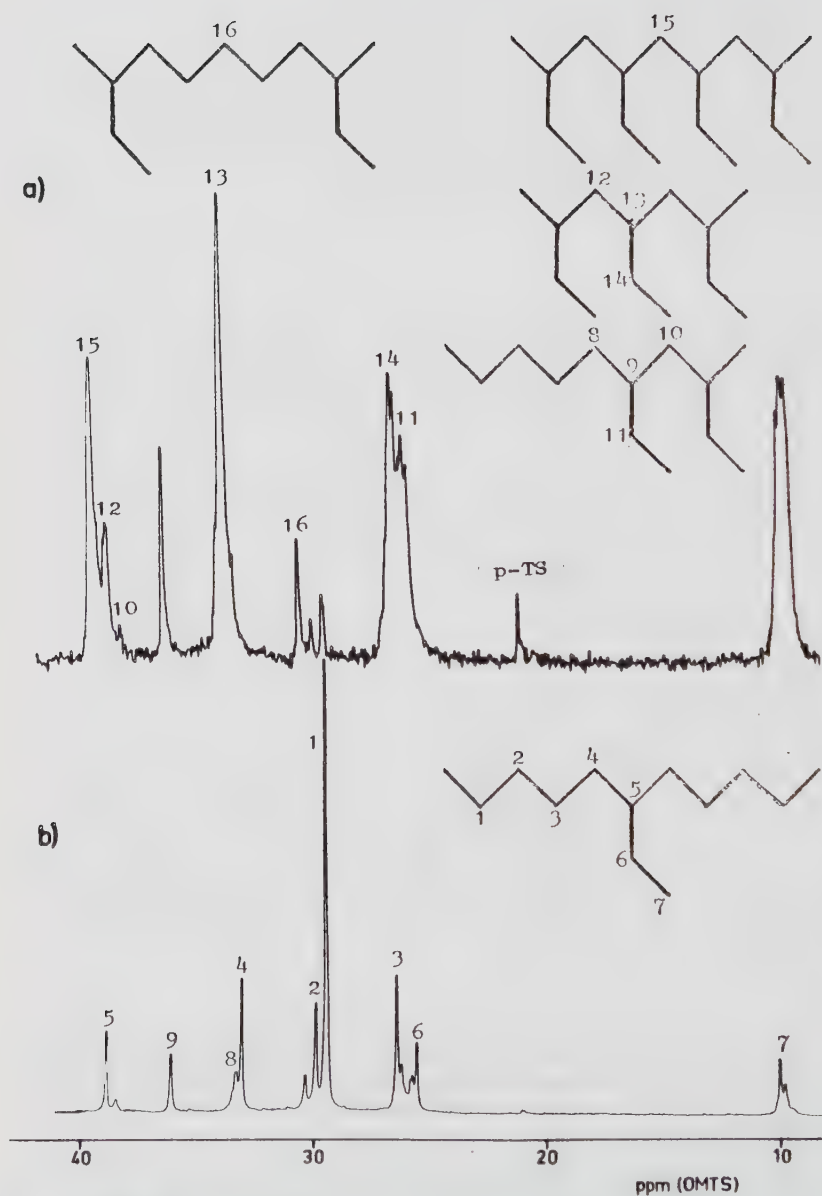


Abb. 16 ^{13}C -NMR-Spektren hydrierter Polybutadiene. Zusammensetzung der Proben: a) 80 % $\text{B}_{1,2}$ b) 37 % $\text{B}_{1,2}$ gelöst in CDCl_3

Die chemische Verschiebung eines Resonanzsignals hängt auch von der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels ab⁴⁰. Ferner berücksichtigt die Lindemann-Adams'sche Berechnungsmethode nicht den Einfluss der konfigurativen Anordnung von Substituenten.

Für die Bestimmung der $B_{1,2}$ -Anteile in Polybutadienen ist die Auswertung der ^{13}C -NMR-Spektren der hydrierten Polymeren vorteilhafter.

Durch die Hydrierung verliert man zwar Information über die cis- bzw. trans-isomeren Konfigurationen, die Information über die Länge von $B_{1,2}$ -Sequenzen und ihre konfigurative Anordnung wird davon nicht berührt.

Durch die Verringerung der Anzahl der magnetisch unterscheidbaren C-Atome von 100 im Polybutadien auf 16 im hydrierten Produkt wird die Beobachtbarkeit von Resonanzsignalen, die von Strukturen mit geringer Konzentration erzeugt werden, verbessert.

Im radikalischen Polybutadien beträgt z.B. der Anteil an $B_{1,2}^{B_{1,2}B_{1,4}}$ -Triaden 6,4 % mit Berücksichtigung der inversen Form. Sie werden in 4 isomere Triaden unterschieden: -V-VC, C-V-V, -V-VT, T-V-V.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind daher 16 Resonanzsignale für die zentrale V-Einheit zu erwarten. Ihre Partialintensitäten sind proportional 6,4/16.

Im hydrierten Produkt sind es nur 4 für die zentrale $B_{1,2}$ -Einheit, da die Sequenzen $B_{1,2}^{B_{1,2}B_{1,4}}$ von ihrer inversen Form nicht unterscheidbar ist. Ihre Partialintensitäten sind proportional 6,4/4.

So können im ^{13}C -NMR-Spektrum des hydrierten radikalischen Polybutadiens Resonanzsignale, die für die Diade $B_{1,2}^{B_{1,2}}$ charakteristisch sind, beobachtet werden, was in Abb. 17 gezeigt ist.

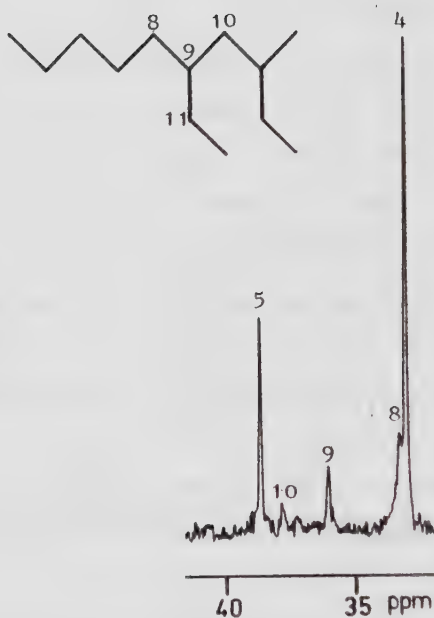


Abb. 17 ¹³C-NMR-Spektrum eines hydrierten radikalischen Polybutadiens mit 20 % B_{1,2}-Anteil
Resonanzbereich der C-Atome 4, 5, 8, 9, 10

Im ¹³C-NMR-Spektrum des radikalischen Polybutadiens werden hingegen keine Resonanzsignale gefunden, die für eine Diade -V-V charakteristisch sind. Die quantitative Bestimmung des B_{1,2}-Anteils aus den ¹³C-NMR-Spektren erfolgt durch Auswerten der Intensitäten (I) der Resonanzsignale der Methylen-C-Atome der Polymerkette⁴¹.

Es gilt:

$$100 \frac{I_4/2 + I_8}{I_1 + I_2 + I_3 + I_4 + I_8 + I_{16}} = B_{1,2} (\%) \quad (6)$$

Die Häufigkeit der C-Atome 3 und 4 ist immer gleich gross, d.h. $I_3 = I_4$.

In der obigen Gleichung wird I_3 durch I_4 ersetzt, da das Resonanzsignal 3 von dem Resonanzsignal 14 überlagert wird (vgl. Abb. 16).

Die Formel lautet dann:

$$100 \frac{I_4/2 + I_8}{I_1 + I_2 + I_8 + 2I_4 + I_{16}} = B_{1,2} (\%) \quad (7)$$

Die Bestimmung des $B_{1,2}$ -Anteils nach dieser Formel ist nicht durchführbar, wenn der $B_{1,2}$ -Gehalt im Polymeren sehr gross ist, da dann das Resonanzsignal 13 die Resonanzsignale 8 und 4 überlagert.

Die Ergebnisse der Anwendung dieses Auswerteverfahrens auf Polybutadiene bekannter Zusammensetzung sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Probe	Methode	$B_{1,2} (\%)$	$B_{1,4} (\%)$
QA 6	IR	37,7	62,3
"	1H	37,0	63,0
QA 6H	^{13}C	35,8	64,2
WS 54	IR	20,0	80,0
"	1H	20,2	79,8
WS54H	^{13}C	18,5	81,5

Tabelle 5

Die nach den ^{13}C -NMR-Spektren der hydrierten Polybutadiene bestimmten $B_{1,2}$ -Anteile fallen jeweils kleiner aus. Die Ursache hierfür liegt in der Bestimmung der Intensitäten der Resonanzsignale.

Die Intensität der Resonanzsignale wird durch Ausschneiden und Auswiegen der Peaks ermittelt, da Resonanzpeaks geringer Intensität von Integrator des NMR-Gerätes nicht erfasst werden. Die grössten Fehler bei dieser Bestimmungsmethode entstehen durch Festlegung der Basislinie und des durch Spiegelung festgelegten Bandenverlaufs von Resonanzpeaks, deren Bandenfüsse sich überlagern.

5.2. Zuordnung der ^{13}C -NMR-Spektren der Butadien- α -Methylstyrol-Copolymeren mit hydrierter Butadieneinheit

5.2.1. Der Resonanzbereich der C-Atome des Phenylrings

Setzt man AB-Copolymere mit p-TSH um, so werden die Butadienanteile im Copolymeren vollständig hydriert. In Abb. 18 sind die ^{13}C -NMR-Spektren eines AB-Copolymeren vor und nach der Hydrierung gegenübergestellt.

Man sieht deutlich, dass im ^{13}C -NMR-Spektrum des hydrierten Produkts die Resonanzsignale der Olefin-C-Atome fehlen.

Bevor aber eine quantitative Auswertung der ^{13}C -NMR-Spektren der hydrierten AB-Copolymeren bezüglich der $B_{1,2}$ -Verknüpfung durchgeführt werden kann, müssen zunächst die Resonanzsignale in den Spektren zugeordnet werden. Dabei wird von den bekannten Zuordnungen der ^{13}C -NMR-Spektren der hydrierten Polybutadiene^{32,41} und des Poly- α -Methylstyrols⁴²⁻⁴⁴ ausgegangen.

In Abb. 19 ist das ^{13}C -NMR-Spektrum eines Poly- α -Methylstyrols abgebildet. Die Resonanzbereiche der C-Atome sind in Tabelle 6 zusammengefasst.



Abb. 18 Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren eines AB-Copolymeren mit $m_A = 0,64$

a) unhydriert b) hydriert mit p-TSH

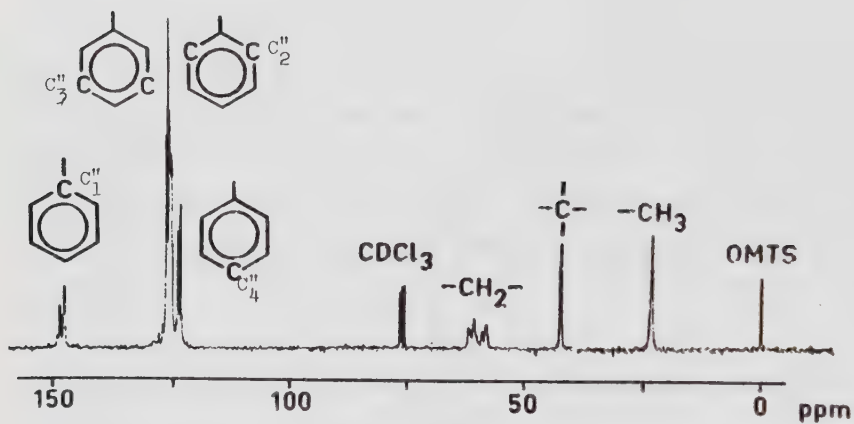


Abb. 19 ^{13}C -NMR-Spektrum von Poly- α -Methylstyrol

C-Atom	Chemische Verschiebung (ppm)	C-Atom	Chemische Verschiebung (ppm)
CH_3-	23,06	Phenyl-ring	
$-\text{CH}_2-$	57,8-62,4	$\text{C}_2, \text{C}_3, \text{C}_4$	123,5-127,0
$-\text{C}-$	42,3-42,7	C_1	146,0-150,0

Tabelle 6

In den ^{13}C -NMR-Spektren der hydrierten radikalischen AB-Copolymeren finden wir im Bereich zwischen 120 ppm und 150 ppm nur noch Resonanzsignale der C-Atome des Phenylrings. In den hydrierten AB-Copolymeren gibt es neben den A-Blocksequenzen zwei unterscheidbare A-zentrierte Triaden BAB und AAB, wobei letztere von ihrer inversen Form BAA nicht unterschieden werden kann. Sie sind in Abb. 20 dargestellt. In Tabelle 7 sind die chemischen Verschiebungen der zugeordneten Resonanzsignale aufgeführt.

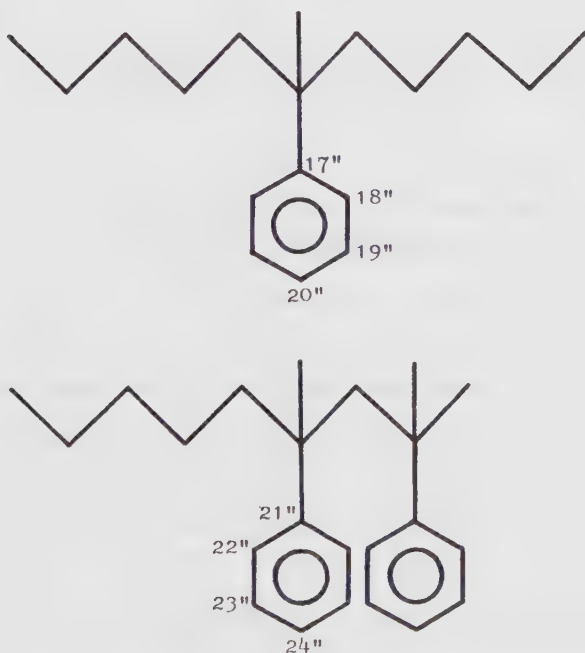


Abb. 20 Die magnetisch unterscheidbaren C-Atome des Phenylrings in den kompositiven Sequenzen BAB und AAB

C-Atom Nr.	Chemische Verschiebung (ppm)	Triade	C-Atom Nr.	Chemische Verschiebung (ppm)	Triade
17"	147,6	BAB	22" (ortho)	125,8	A _r AB
18" (ortho)	125,5	BAB		125,7	A _m AB
19" (meta)	127,1	BAB	23" (meta)	126,9	A _r AB
				126,7	A _m AB
20" (para)	124,3	BAB	24" (para)	124,3	A _r AB
21"	148,3	A _r AB		124,2	A _m AB

Tabelle 7

In Abb. 21 ist der Resonanzbereich des C₁-Atoms des Phenylrings (C-Atome C₁", C₁₇", C₂₁") bei verschiedenen Copolymerzusammensetzungen.

Aus der nach dem "ultimate"-Modell berechneten Häufigkeit A-zentrierter Triaden folgt, dass das Resonanzsignal bei 147,6 ppm der isolierten Sequenz BAB zugeordnet werden muss. Seine Intensität nimmt mit steigendem A-Gehalt im Copolymeren ab, während bei 148,3 ppm die Intensität eines Resonanzsignals zunimmt, dass der Triade AAB zugeordnet wird. Resonanzsignale, die auf einen längeren A-Block hindeuten, können in diesem Bereich nicht zugeordnet werden.

Der Resonanzbereich der ortho-, meta- und para-C-Atome des Phenylrings ist in Abb. 22 dargestellt.

Es ist bekannt, dass in Richtung zum höheren Feld die Resonanzsignale in ihrer Reihenfolge den meta-, ortho- und para-C-Atomen des Phenylrings zuzuordnen sind⁴⁴.



Abb. 21 Resonanzbereich des C₁-Atoms des Phenylrings

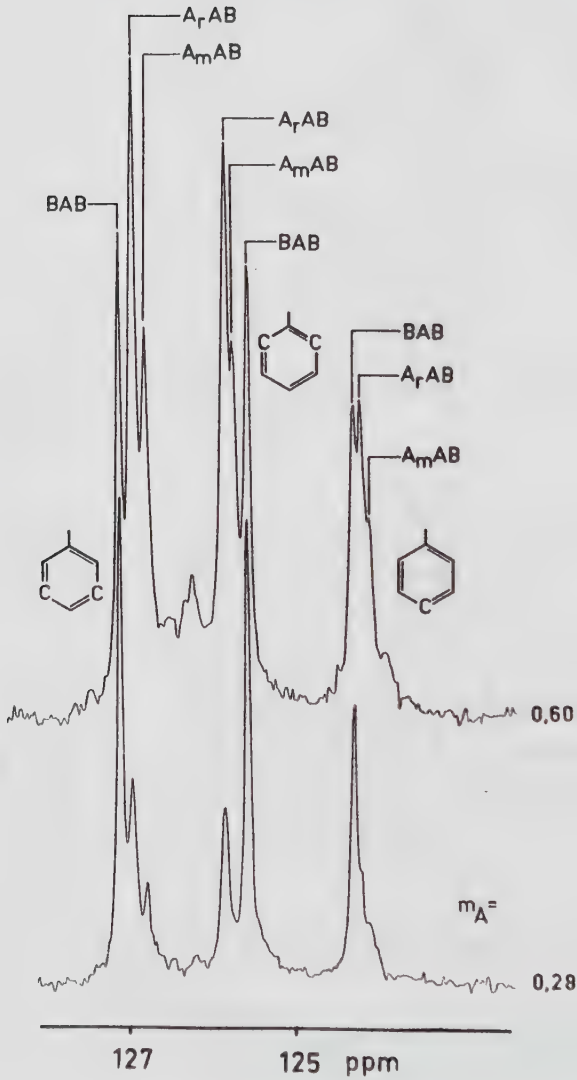


Abb. 22 Resonanzbereich der ortho-, meta- und para-C-Atome

Aus den ^{13}C -NMR-Spektren der Copolymerproben mit kleinen A-Gehalten werden die Resonanzsignale der C-Atome der isolierten Einheit BAB zugeordnet. Mit zunehmendem Anteil von A im Copolymeren nimmt pro C-Atom die Intensität von zwei Resonanzsignalen zu, deren Intensitätsverhältnis zueinander konstant ist. Diese beiden Resonanzsignale werden der Triade AAB zugeordnet. Tabelle 8 gibt für 6 verschiedene Zusammensetzungen des Monomergemisches das berechnete und das aus den Resonanzsignalen des metha-C-Atoms gemessene Verhältnis der Triadenhäufigkeiten $P(\text{AAB})/P(\text{BAB})$ wieder.

x_A	$P(\text{AAB})/P(\text{BAB})$	
	ber.	beob.
0,45	0,38	0,25
0,55	0,56	0,40
0,65	0,85	0,60
0,80	1,84	1,60
0,85	2,60	1,75
0,90	4,14	5,70

Tabelle 8

Die über die Erwartung hinausgehende Anzahl von Resonanzsignalen für die AAB-Sequenz ist darauf zurückzuführen, dass das α -Methylstyrol in einer AA-Diade syndio- bzw. isotaktisch verknüpft sein kann. Beide Verknüpfungsformen liefern einen unterschiedlichen Beitrag zur chemischen Verschiebung. In durch Hochdruckpolymerisation⁴⁵ hergestellten radikalischen Poly- α -Methylstyrolen ist die Verknüpfung der Monomereinheiten vorwiegend syndio-taktisch⁷.

Daher wird das Resonanzsignal der AAB-Sequenz mit der grösseren Intensität der syndiotaktischen $A_r A$ -Diade in der Triade $A_r AB$ zugeordnet.

Die quantitative Auswertung der Intensitäten der Resonanzsignale des meta-C-Atoms ergibt für die Verknüpfungsart der AA-Diaden in den Triaden AAB:

$$\begin{array}{ll} A_r A = 68 \pm 3 \% & \text{(Reaktionsbedingungen:)} \\ A_m A = 32 \pm 3 \% & T = 60^\circ\text{C, Normaldruck)} \end{array}$$

In radikalischen Homopolymeren beträgt sie⁷:

$$\begin{array}{ll} A_r A = 79 \% & \text{(Reaktionsbedingungen⁴⁵:)} \\ A_m A = 21 \% & T = 60^\circ\text{C, 3000 atm)} \end{array}$$

Kationische Homopolymerisate sind hoch syndiotaktisch mit $A_r A = 92 \%¹⁵$.

In den anionischen Homopolymeren nehmen mit sinkender Reaktionstemperatur die isotaktischen Anteile zu⁴⁴.

5.2.2. Der Resonanzbereich der gesättigten C-Atome

Ebenso wie bei den ^{13}C -NMR-Spektren der hydrierten Polybutadiene findet man die Information über die Verknüpfung der hydrierten Butadieneinheit im Resonanzbereich der gesättigten C-Atome der hydrierten AB-Copolymeren.

In Abb. 23 sind die hydrierten kompositiven Triaden dargestellt, deren bezeichnete C-Atome in den ^{13}C -NMR-Spektren von hydrierten AB-Copolymeren zugeordnet werden konnten. In radikalischen AB-Copolymeren werden vorwiegend Strukturen mit $B_{1,4}$ -Verknüpfungen erwartet.

Bei der Zuordnung der ^{13}C -NMR-Spektren der hydrierten AB-Copolymeren geht man von Proben mit geringem A-Anteil aus, da sie hauptsächlich isolierte

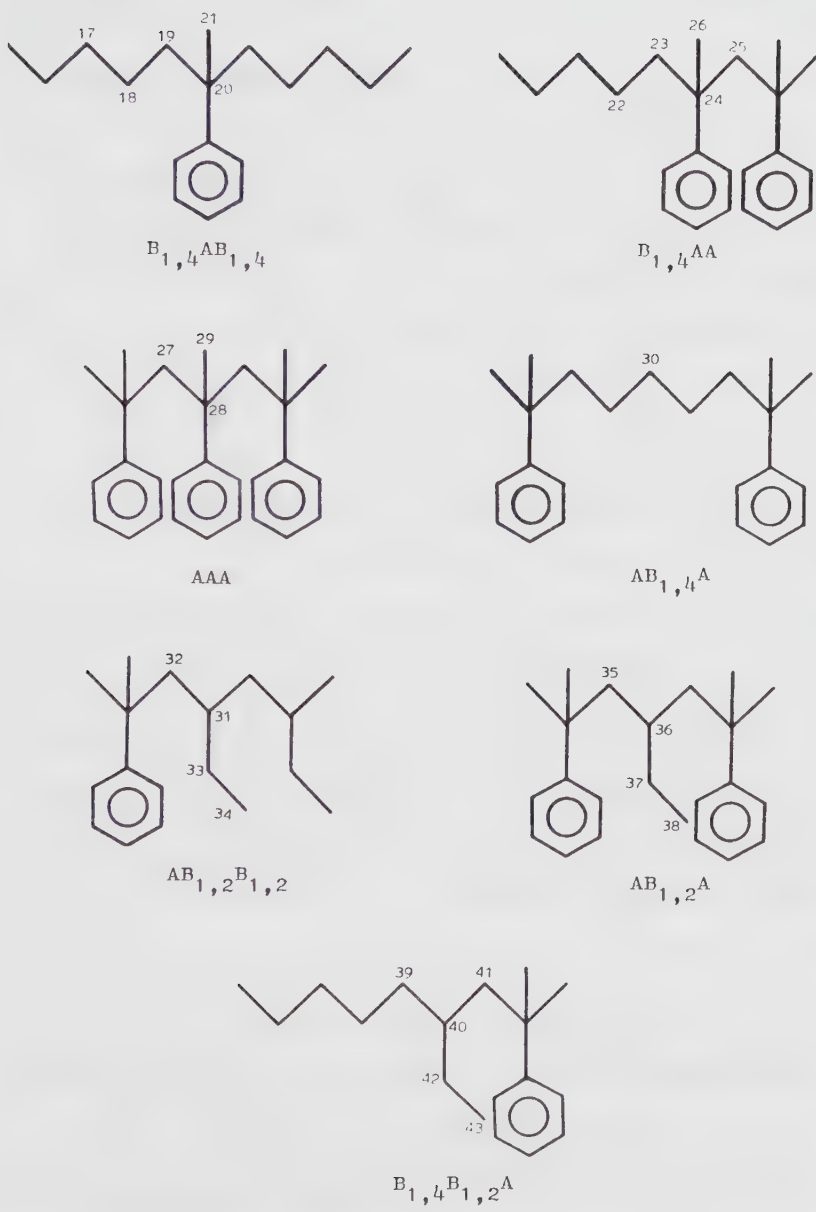


Abb. 23 Strukturen in hydrierten radikalischen AB-Copolymeren

A-Einheiten enthalten und ihre ^{13}C -NMR-Spektren leicht zu interpretieren sind.

Abb. 24 zeigt den Resonanzbereich der gesättigten C-Atome im ^{13}C -NMR-Spektrum einer AB-Copolymerprobe mit $m_A = 0,09$.

Durch Vergleich mit den Spektren der hydrierten Polybutadiene findet man sofort die Resonanzsignale 1-7 der hydrierten Sequenz $B_{1,4}B_{1,2}B_{1,4}$. Die verbleibenden Resonanzsignale werden durch die isolierte A-Einheit erzeugt.

Aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum des Poly- α -Methylstyrols lässt sich die Summe der β -Shifts⁴⁶ der Methyl- und Phenylgruppe zu ca. 13 ppm abschätzen, bezogen auf die chemische Verschiebung des Resonanzsignals des Methylen-C-Atoms des Polyäthylens bei 29,04 ppm.

Daher wird das Resonanzsignal bei 42,6 ppm dem zu den Substituenten α -ständigen C-Atom 19 in der Polymerkette zugeordnet.

Die γ - und δ -ständigen C-Atome 18 und 17 erzeugen Resonanzsignale, die die gleiche Intensität haben wie die des Resonanzsignals des C-Atoms 19⁴¹.

Das Vorzeichen des -Shifts der Methylgruppe und der Phenylgruppe ist negativ^{46,47}, d.h. das Resonanzsignal des C-Atoms 18 hat eine chemische Verschiebung hin zu höherem Feld. Daher wird das Resonanzsignal bei 23,4 ppm dem C-Atom 18 und das bei 29,6 ppm dem C-Atom 17 zugeordnet.

Es bleiben noch die Resonanzsignale des quartären C-Atoms 20 und des C-Atoms 21 der Methylgruppe.

Ihre Intensität ist nur halb so gross wie die der Methylengruppen-C-Atome 17-19, wie man der Strukturformel in Abb. 24 entnehmen kann.

Aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum des Poly- α -Methylstyrols ist bekannt⁴⁴, dass das Resonanzsignal des quartären C-Atoms bei 42,6 ppm erscheint und das der Methylgruppe bei 23,08 ppm erscheint. Das Resonanzsignal 18 hat bei 23,3 ppm eine Schulter (Pfeil), die dem C-Atom 21 zugeordnet wird, da in diesem Resonanzbereich sonst kein weiteres Signal zu finden ist.

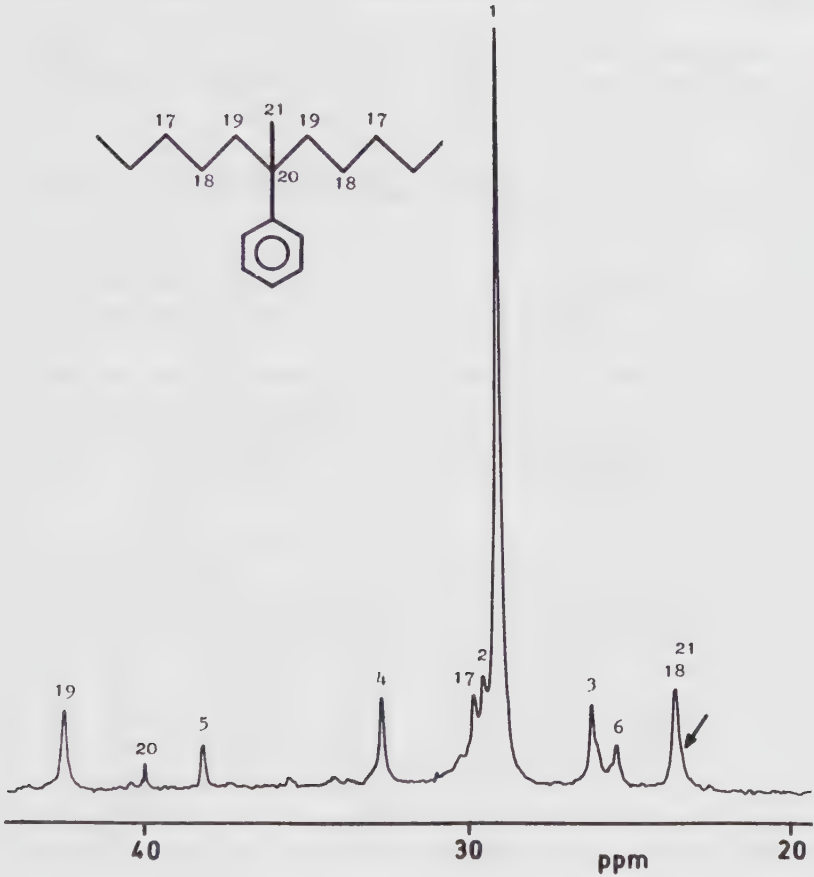


Abb. 24 Resonanzbereich der gesättigten C-Atome im ^{13}C -NMR-Spektrum eines hydrierten AB-Copolymeren mit $m_A = 0,09$
(Für die Resonanzsignale 1-7 vgl. Abb. 15; Resonanzsignal 7 wird in dieser Abb. nicht gezeigt)

Das Resonanzsignal bei 40 ppm wird dem quartären C-Atom 20 zugeordnet, was durch protonengekoppelte ^{13}C -NMR-Spektren bestätigt wurde (vgl. Abb. 26).

Unter Zugrundelegung dieser Zuordnung wurde versucht, die chemische Verschiebung der weiteren Resonanzsignale der C-Atome in den ^{13}C -NMR-Spektren der Copolymeren mit längeren A-Sequenzen abzuschätzen.

Dazu war es erforderlich, den Shifteinfluss des Phenylringes genauer zu bestimmen.

Es wurde zunächst angenommen, dass die Verschiebungsbeiträge des Phenylringes und des Äthylrestes gleich sind.

Mit dieser Annahme wurden die chemischen Verschiebungen der Resonanzsignale 17 - 21 berechnet⁴⁰ und mit den gemessenen ppm-Werten verglichen, was in Tabelle 9 zusammenfassend dargestellt ist.

C-Atom Nr.	Chemische Verschiebung (ppm)		Δ ppm	Verschiebungs- beitrag des Phenylrings
	ber.	beob.		
17	29,51	29,60	+0,09	δ
18	24,08	23,40	-0,68	γ
19	38,19	42,60	+4,41	β
20	35,16	40,00	+4,84	α
21	23,45	23,30	-0,15	β'

Tabelle 9

Die Differenzen zwischen den berechneten und gemessenen ppm-Werten stellen dann die Verschiebungsbeiträge für den Übergang von einer Äthylgruppe zu einer Phenylgruppe dar.

Es fällt auf, dass der Verschiebungsbeitrag des Phenylrings für das C-Atom 19 in der Polymerkette um 4,56 ppm grösser ist als der für das Methylgruppen-C-Atom 21, obwohl beide C-Atome β -ständig sind.

Dieser Effekt hat seine Ursache vermutlich im "Ringstrom-Effekt"⁴⁸ des Phenylrings.

Die chemischen Verschiebungen der Resonanzsignale der C-Atome 22-30 in den ¹³C-NMR-Spektren der Copolymeren mit längeren A-Sequenzen wurden nach diesem Näherungsverfahren berechnet.

In Tabelle 10 sind die berechneten und gemessenen ppm-Werte wiedergegeben.

C-Atom Nr.	Chemische Verschiebung (ppm)		Δ ppm	C-Atom Nr.	Chemische Verschiebung (ppm)		Δ ppm
	ber.	beob.			ber.	beob.	
22	24,08			27	60,01	58,22	-1,79
23	43,10	46,51 46,70	3,41 3,61	28	42,42	42,60	0,18
24	41,36	40,80	-0,56	29	24,35		
25	54,01	56,20 57,30	2,19 3,29	30	30,21	30,20	0,01
26	23,37						

Tabelle 10

Abb. 25 zeigt die Resonanzbereiche der gesättigten C-Atome in den ¹³C-NMR-Spektren zweier hydrierter AB-Copolymeren unterschiedlicher Zusammensetzung.

Im folgenden wird die Zuordnung der Resonanzsignale diskutiert:

Die Identifizierung von Resonanzsignalen, die quartären C-Atomen zugeordnet sind, erfolgt durch Vergleich der protonenentkoppelten und protonengekoppel-

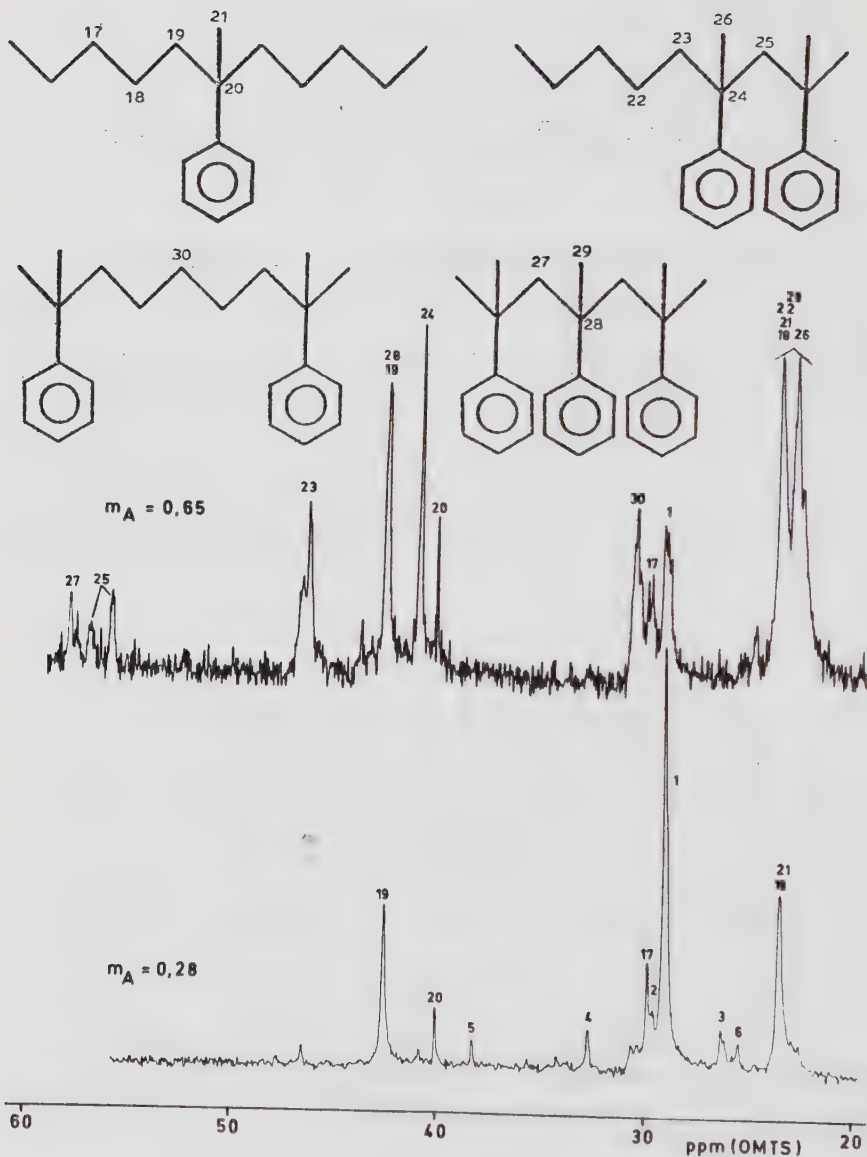


Abb. 25 Resonanzbereich der gesättigten C-Atome in ^{13}C -NMR-Spektren hydrierter AB-Copolymeren

ten ^{13}C -NMR-Spektren, was in Abb. 26 dargestellt ist. In beiden Spektren ergeben die quartären C-Atome jeweils nur ein Resonanzsignal^{47,49}.

Danach sind die Resonanzsignale bei 40 ppm und 40,8 ppm quartären C-Atomen zuzuordnen. Der Vergleich der Intensitäten mit der berechneten Häufigkeit der Triaden BAB und AAB ergibt, dass das Resonanzsignal bei 40 ppm dem C-Atom 20 und das bei 40,8 ppm dem C-Atom 24 zuzuordnen ist.

Die chemische Verschiebung des Resonanzsignals des quartären C-Atoms 29 ist bekannt aus dem Homopolymerspektrum⁴⁴. Dieses Resonanzsignal ist mit dem des C-Atoms 19 überlagert.

Die chemische Verschiebung von Methylen-C-Atomen wird von der konfigurativen Anordnung von Substituenten stark beeinflusst⁴⁴.

In der kompositiven Triade AAB ist die Diade AA sowohl syndio- als auch isotaktisch verknüpft (vgl. auch 5.2.1.), d.h. das C-Atom 25 erzeugt zwei Resonanzsignale, die auf Grund der Shiftberechnung und des Intensitätsverlaufes mit x_A den Peaks bei 56,2 ppm und 57,3 ppm zugeordnet werden, wobei der Peak bei 56,2 ppm wegen seiner grösseren Intensität der syndiotaktischen Verknüpfung zuzuordnen ist.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum des Poly- α -Methylstyrols liegt der Resonanzbereich der Methylen-C-Atome zwischen 58 und 63 ppm. Das Resonanzsignal bei 58,2 ppm wird daher dem C-Atom 27 zugeordnet, da es zumindest für eine Triade AAA charakteristisch ist.

Das Resonanzsignal des Methylen-C-Atoms 23, das an der Nahtstelle zwischen längeren A-Blöcken und $B_{1,4}$ -Einheiten liegt, wird bei 43,1 ppm erwartet. Tatsächlich findet man ein aufgespaltenes Signal bei 46,5 ppm, also um 3,4 ppm zu tieferem Feld verschoben.

Auch dieser Effekt muss auf die konfigurative Anordnung der benachbarten A-Einheiten zurückgeführt werden. Die Zuordnung wird bestätigt durch den gleichsinnigen Verlauf der Intensität dieser Resonanzsignale mit dem der

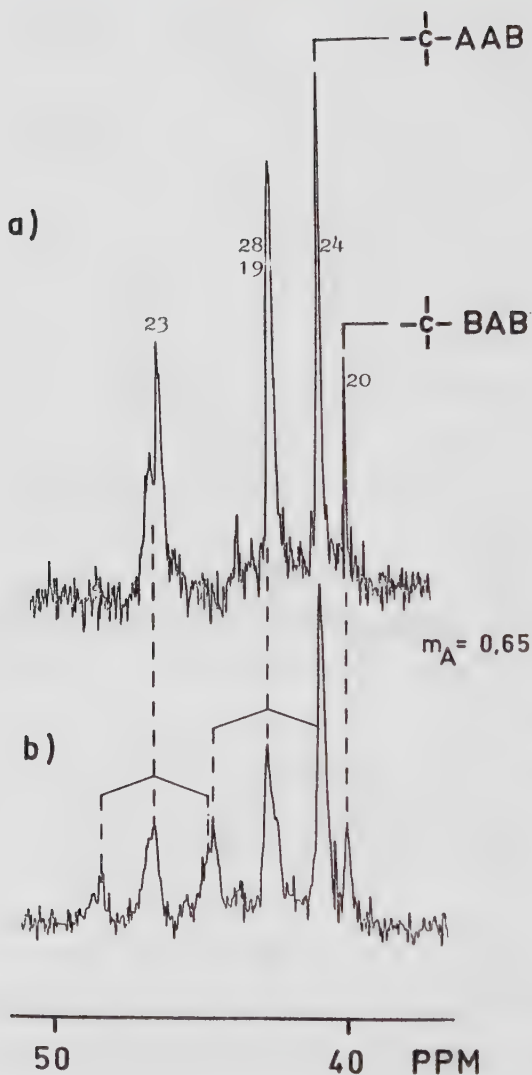


Abb. 26 Resonanzbereich der quartären C-Atome im ^{13}C -NMR-Spektrum eines radikalischen AB-Copolymeren: a) breitbandentkoppeltes Spektrum
b) protonengekoppeltes Spektrum

berechneten Häufigkeit von AAB-Triaden.

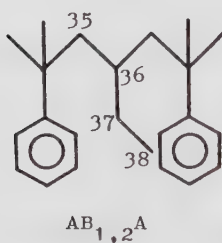
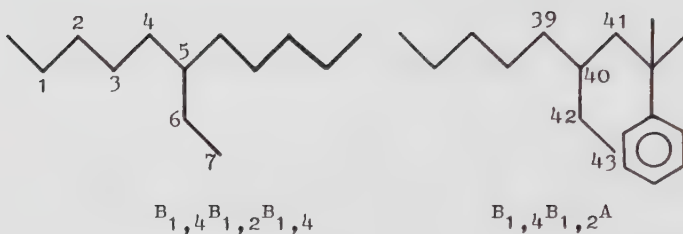
Die Zuordnung des Methylen-C-Atoms 22 sowie der Methylgruppen-C-Atome 21, 26 und 29 im Resonanzbereich zwischen 22-24 ppm kann nur durch ^{13}C -NMR-Spektren entsprechend ^{13}C -angereicherter Copolymerproben in eindeutiger Weise erfolgen.

Auf den damit verbundenen immensen präparativen Aufwand wurde verzichtet, da dieser Resonanzbereich für die anstehende Problematik der Bestimmung der $\text{B}_{1,2}$ -Verknüpfung ohne Bedeutung ist.

Das Resonanzsignal des C-Atoms 30 der isolierten Sequenz $\text{AB}_{1,4}\text{A}$ wird am vorausberechneten Ort bei 30,2 ppm gefunden. Erwartungsgemäss nimmt seine Intensität mit steigendem m_{A} zu. Die Feinstruktur der Resonanzsignale im Bereich zwischen 29 und 30,5 ppm kann derzeit noch nicht erklärt werden.

5.3. Die quantitative Bestimmung der 1,2-Verknüpfung des Butadiens

In den ^{13}C -NMR-Spektren der hydrierten radikalischen AB-Copolymeren werden auch Resonanzsignale der C-Atome von drei hydrierten $\text{B}_{1,2}$ -zentrierten kompositiven Triaden erwartet:



Die Resonanzbereiche der C-Atome 1-7 sind bekannt und ihre Resonanzsignale wurden auch in den ^{13}C -NMR-Spektren der hydrierten AB-Copolymeren gefunden. Die Resonanzbereiche der C-Atome 35-43 wurden nach dem in Kapitel 5.2.2. beschriebenen Näherungsverfahren berechnet und sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

C-Atom Nr.	Chemische Verschiebung (ppm) ber.	C-Atom Nr.	Chemische Verschiebung (ppm) ber.
35	50,87	39	32,61
36	30,09	40	34,23
37	26,41	41	46,87
38	10,61	42	26,21
		43	10,61

Tabelle 11

Eine Überprüfung der ^{13}C -NMR-Spektren der hydrierten radikalischen AB-Copolymeren ergab jedoch keinen Hinweis auf Resonanzsignale, die für einen Blockwechselschritt $\text{AB}_{1,2}$ bzw. $\text{B}_{1,2}\text{A}$ charakteristisch sind.

Wie in Abb. 27 dargestellt, nimmt die Intensität der Resonanzsignale, die durch eine $\text{B}_{1,2}$ -Verknüpfung in der hydrierten Triade $\text{B}_{1,4}\text{B}_{1,2}\text{B}_{1,4}$ mit steigendem A-Gehalt im Copolymeren ab.

Die quantitative Auswertung erfolgt analog der bei den hydrierten Polybutadienen.

Die Summe der Intensitäten (I) der Resonanzsignale 18 und 22 ist wegen der Überlagerungen im Resonanzbereich zwischen 22 und 24 ppm nicht bestimmbar. Sie muss aber gleich der der Resonanzsignale 19 und 23 sein.

Die dem $\text{B}_{1,4}$ -Anteil proportionale Gesamtintensität ist:

$$I_{\text{B}_{1,4}} = I_1 + I_2 + I_{17} + I_{30} + 3I_4/2 + 3(I_{19} + I_{23})/2 \quad (8)$$

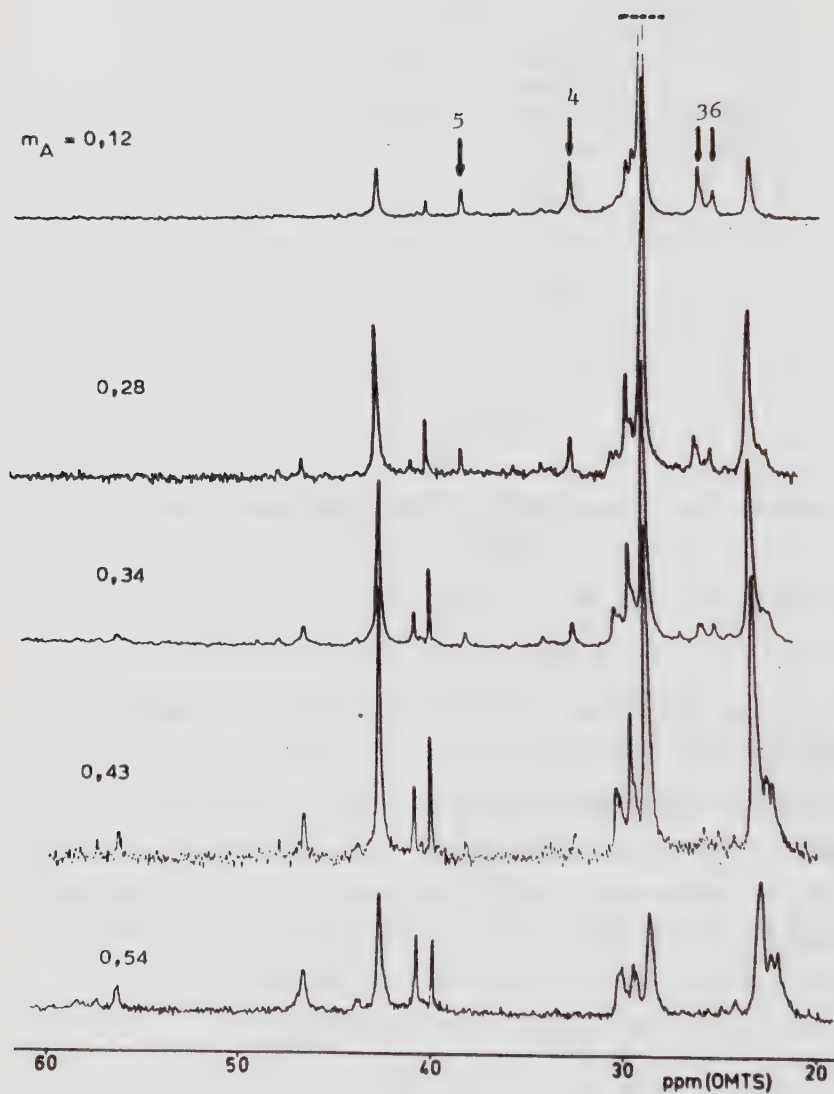


Abb. 27 Resonanzbereiche der gesättigten C-Atome der ^{13}C -NMR-Spektren von hydrierten radikalischen AB-Copolymeren unterschiedlicher Zusammensetzung

Die dem $B_{1,2}$ -Anteil proportionale Intensität ist:

$$I_{B_{1,2}} = I_4/2 \quad (9)$$

Daraus folgt für den Prozentanteil an $B_{1,2}$ -Verknüpfungen bezogen auf Gesamtbutadien im Copolymeren:

$$100 \frac{I_{B_{1,2}}}{I_{B_{1,2}} + I_{B_{1,4}}} = B_{1,2} (\%) \quad (10)$$

Die Ergebnisse der quantitativen Auswertung der ^{13}C -NMR-Spektren von AB-Copolymeren mit unterschiedlicher Zusammensetzung, wie sie in Abb. 27 dargestellt sind, werden in Tabelle 12 wiedergegeben.

x_A	m_A	$B_{1,2} (\%)$
0,15	0,12	14,5
0,45	0,28	8,9
0,55	0,34	9,0
0,65	0,43	4,0
0,80	0,54	0,0

Tabelle 12

6. Spektroskopische Untersuchungen an radikalischen Copolymeren aus Butadien und Styrol

6.1. Die quantitative Bestimmung der 1,2-Verknüpfung des Butadiens durch IR-Spektroskopie

Copolymere aus Butadien und Styrol sind schon sehr früh, vor allem durch Binder²⁰ und Hampton¹⁹ IR-spektroskopisch untersucht worden.

Die Schwierigkeit bei der Bestimmung des 1,2-Anteils des Butadiens aus den Copolymerspektren besteht darin, dass die Absorptionsbande der 1,2-Verknüpfung bei 911 cm^{-1} von einer Bande der Styroleinheit überlagert wird⁵⁰.

Abb. 28 zeigt drei IR-Spektrenausschnitte bei verschiedenen Styrolgehalten in der Monomermischung.

Die Intensität der 1,4-Bande bei 966 cm^{-1} nimmt mit steigendem Styrolgehalt im Copolymeren ab, und es scheint, als ob der 1,2-Anteil sich relativ dazu vergrößert (Bande bei 911 cm^{-1}). Dies ist jedoch eine Folge der Zunahme des Styrolanteils im Copolymeren und seiner Bande bei 911 cm^{-1} .

Nach Binder²⁰ kann man die Butadienstrukturanteile direkt messen, indem man durch eine unabhängige Methode den Gewichtsanteil des Styrols im Copolymeren bestimmt (z.B. UV-⁹⁷, ¹H-NMR-Spektroskopie) und dann eine Copolymerlösung gegen eine entsprechend konzentrierte Styrolldlösung im Vergleichsstrahl misst. Dieses Verfahren ist sehr umständlich.

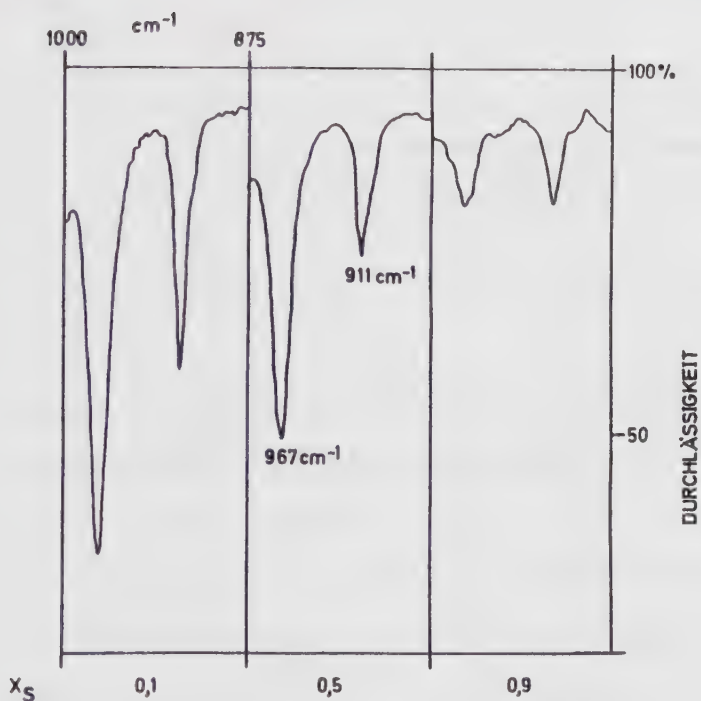


Abb. 28 IR-Spektren radikalischer SB-Copolymeren

Ausschnitte von 875 - 1000 cm^{-1}

Die Intensität der Absorptionsbande des Styrols bei 911 cm^{-1} steht in konstantem Verhältnis zur Intensität seiner Absorptionsbande bei 725 cm^{-1} .

Diese Bande tritt ebenfalls im Copolymerspektrum auf, so dass man einfach entsprechend diesem Verhältnis den Extinktionsbeitrag von der Bande bei 911 cm^{-1} abzieht, der durch die Absorption des Styrolanteils verursacht wird.

Das Verhältnis der Extinktionen der beiden Absorptionsbanden beträgt:

$$\left[- \lg \frac{I_{725}}{I_0} \right] : \left[- \lg \frac{I_{911}}{I_0} \right] = 17,04 \pm 0,16 \quad (11)$$

Dieser Wert wurde aus 7 Messungen gemittelt.

Für die Extinktion der 1,2-Bande im Copolymerspektrum gilt dann:

$$\left[- \lg \frac{I_{911}}{I_0} \right] - \left[- \lg \frac{I_{725}}{I_0} \right] : 17,04 = - \lg \frac{I_{1,2}}{I_0} \quad (12)$$

Mit Hilfe dieser Methode für die Bestimmung der Extinktion der 1,2-Absorptionsbande wurden die IR-Spektren Styrol-Butadiencopolymeren ausgewertet.

In Tabelle 13 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Die Prozentanteile der cis-, trans- und 1,2-Anteile sind auf Gesamtbutadien normiert. Der cis-Anteil wurde aus der Differenz zur Einwaage bestimmt.

x_S	m_S	% cis	% trans	% 1,2
0,10	0,081	20,3	61,9	17,8
0,50	0,426	21,2	64,3	14,5
		20,7	63,2	16,0
0,70	0,570	23,1	69,9	7,0
		23,4	69,2	7,4
0,75	0,729	22,6	68,6	8,8
0,90	0,880	21,4	68,6	10,0
		22,7	68,9	8,4

Tabelle 13

Pro Copolymerprobe wurden fünf Messungen durchgeführt. In der Tabelle sind jeweils die Extremwerte angegeben.

6.2. ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen zur 1,2-Verknüpfung des Butadiens

Die ^{13}C -NMR-Spektren von radikalischen SB-Copolymeren sind noch schwieriger zuzuordnen als die der AB-Copolymeren, so dass bislang nur Zuordnungsversuche an Blockcopolymeren und statistischen Emulsionscopolymerisation, deren Styrolgehalt bis zu 30 % beträgt, unternommen wurden^{17,51}.

Eindeutige Zuordnungen können nur mit stark ^{13}C -angereicherten Copolymerproben erreicht werden⁵².

Deshalb soll hier nicht weiter auf die ^{13}C -NMR-Spektren der radikalischen SB-Copolymeren eingegangen werden, bis auf den Resonanzbereich des C-Atoms 4' der seitenständigen Vinylgruppe des 1,2-verknüpften Butadiens bei 113 ppm.

Abb. 29 zeigt Resonanzbereiche des C-Atoms 4' aus ^{13}C -NMR-Spektren von SB-Copolymeren unterschiedlicher Zusammensetzung. Man sieht, dass die Partialintensität des Resonanzsignals des C-Atoms der isolierten Sequenz $\begin{smallmatrix} \text{C} & \text{C} \\ \text{T} & \text{T} \end{smallmatrix}$ mit zunehmendem Gehalt des Styrols im Copolymeren abnimmt, gleichzeitig aber neue Resonanzsignale erzeugt werden.

Dies lässt den Schluss zu, dass entgegen den Behauptungen von Conti et al.¹⁷ in radikalischen SB-Copolymeren die Sequenzen $\begin{smallmatrix} \text{C} \\ \text{T} \end{smallmatrix}$ -V-S bzw. -S-V $\begin{smallmatrix} \text{C} \\ \text{T} \end{smallmatrix}$ und -S-V-S vorhanden sind.

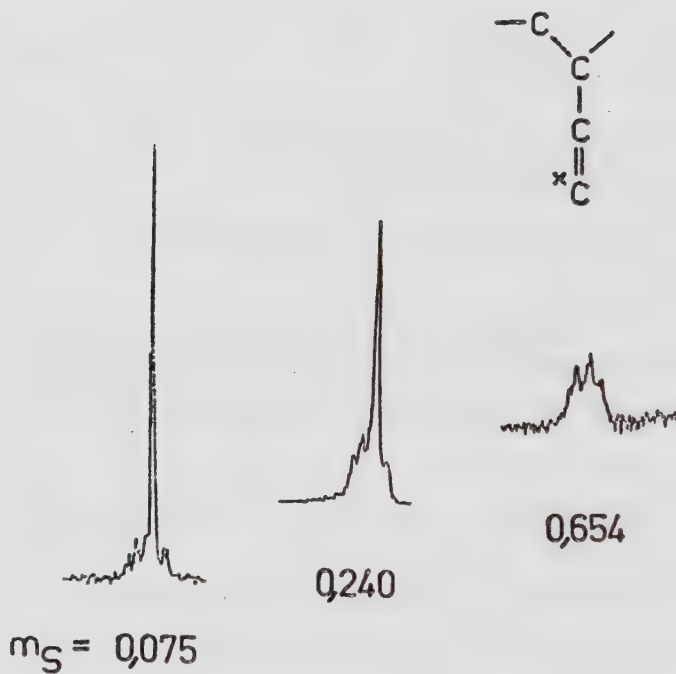


Abb. 29 Der Resonanzbereich des Methylen-C-Atoms der Vinylgruppe in ^{13}C -NMR-Spektren von radikalischen SB-Copolymeren unterschiedlicher Zusammensetzung

7. ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen an radikalischen Copolymeren
aus Butadien und Styrol mit hydrierter Butadieneinheit

7.1. Zuordnung der ^{13}C -NMR-Spektren im Resonanzbereich der gesättigten
 C-Atome

In Abb. 30 sind Kettenstrukturen abgebildet, die durch die Hydrierung von
 kompositiven Triaden der SB-Copolymeren gebildet werden.

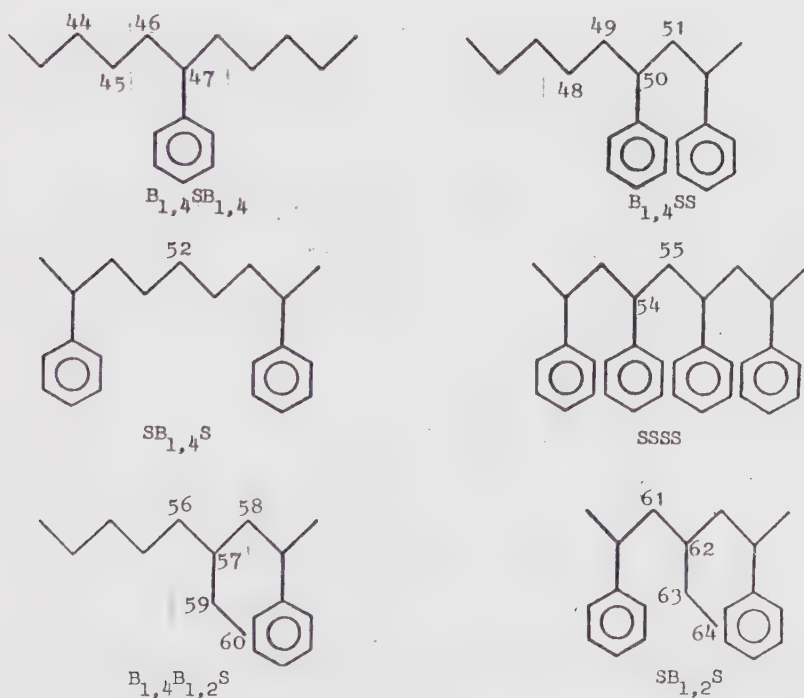


Abb. 30 Kettenstrukturen in hydrierten radikalischen SB-Copolymeren

Die Vorgehensweise bei der Zuordnung der ^{13}C -NMR-Spektren der hydrierten SB-Copolymeren erfolgt analog der bei den hydrierten radikalischen AB-Copolymeren.

Abb. 31 zeigt den Resonanzbereich der gesättigten C-Atome im ^{13}C -NMR-Spektrum der Copolymerprobe mit $m_S = 0,075$. Die Resonanzsignale 1-6 werden wie bekannt durch die C-Atome der Sequenz $B_{1,4}B_{1,2}B_{1,4}$ erzeugt, die Resonanzsignale 8-11 durch die C-Atome der Sequenz $B_{1,2}B_{1,2}B_{1,4}$.

Die Resonanzsignale der C-Atome 44-47 werden durch die isolierte S-Einheit erzeugt (vgl. Abb. 34).

Die Zuordnung des Resonanzsignals bei 45,44 ppm zu dem tertiären C-Atom 47 wird durch Vergleich mit protonengekoppelten ^{13}C -NMR-Spektren bestätigt.

Es wurde versucht, die chemische Verschiebung der Resonanzsignale 44-47 nach dem im Kapitel 5.2.2. beschriebenen Näherungsverfahren zu berechnen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

C-Atom Nr.	Chemische Verschiebung (ppm)		Δ ppm
	ber.	beob.	
44	29,40	29,93	0,53
45	26,34	26,95	0,61
46	38,18	36,30	-1,88
47	43,21	45,44	2,22

Tabelle 14

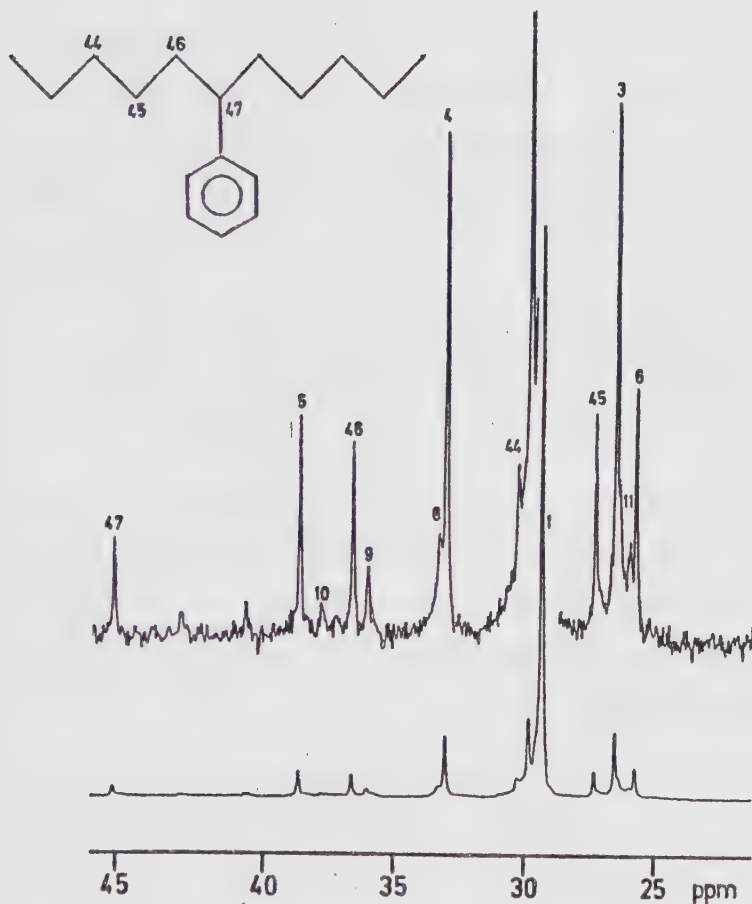


Abb. 31 Resonanzbereich der gesättigten C-Atome im ^{13}C -NMR-Spektrum der SB-Copolymerprobe mit $m_s = 0,075$
(Der Resonanzbereich des C-Atoms 7 ist nicht abgebildet)

Für die zum Phenylring - und -ständigen C-Atome ergeben sich starke Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen ppm-Werten. Eine Erklärung dafür kann nicht gegeben werden. Um weiterhin die chemischen Verschiebungen von Resonanzsignalen in ^{13}C -NMR-Spektren der hydrierten SB-Copolymeren nach diesem Näherungsverfahren abschätzen zu können, wurden die Korrekturwerte für den Übergang von einer Äthylgruppe zur Phenylgruppe neu angepasst und betragen:

Verschiebungs- beitrag des Phenylrings (ppm)	α	β	γ	δ
	7,07	2,53	-0,07	0,42

Abb. 32 zeigt den Resonanzbereich der gesättigten C-Atome mit der anderen extremen Zusammensetzung von $m_s = 0,88$. Eine solche Probe enthält nur isolierte $B_{1,4}$ -Einheiten und lange Styrolsequenzen.

Die Resonanzbereiche der C-Atome 54 und 55 sind aus den ^{13}C -NMR-Spektren des Polystyrols bekannt⁴²:

C-Atom	Chem. Verschiebung (ppm)
54	39,76
55	41,07 - 45,09

In Tabelle 15 sind die berechneten und gemessenen chemischen Verschiebungen der erwarteten Resonanzsignale zusammengefasst.

Die Zuordnung der Resonanzsignale 48, 49 und 52 wird durch den Vergleich ihrer Intensitäten bestätigt, denn es gilt:

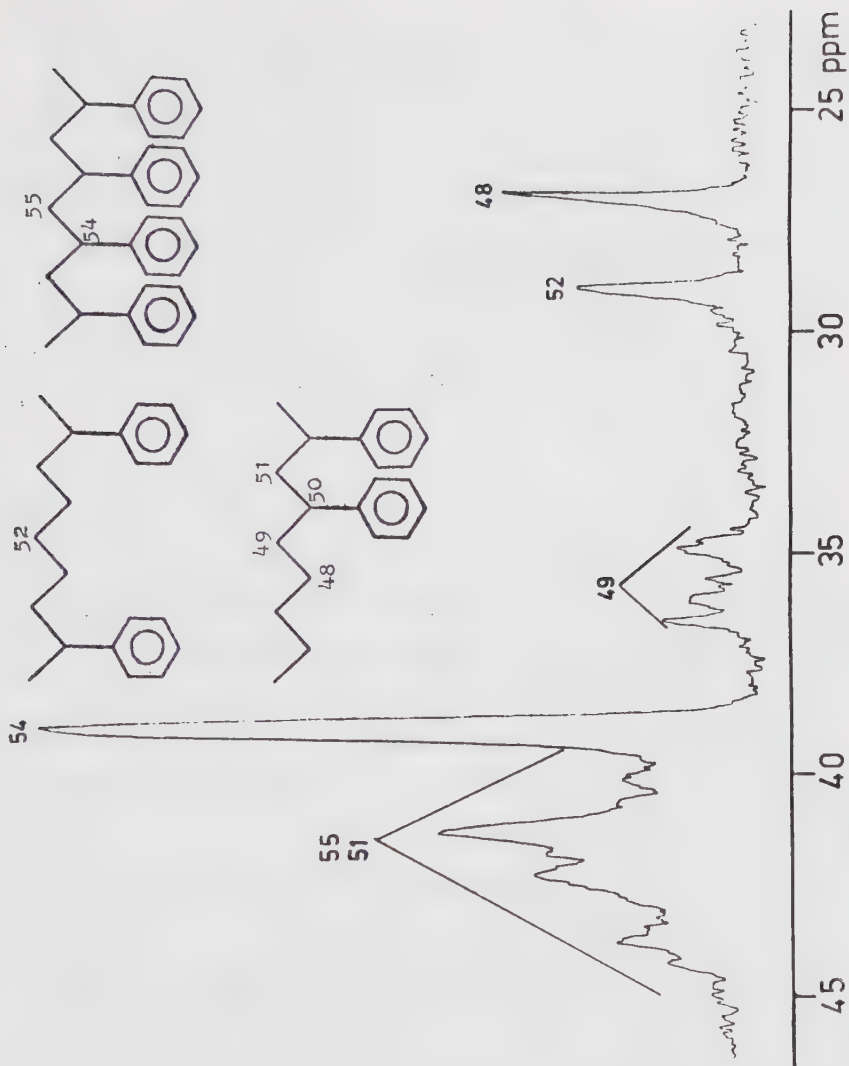


Abb. 32 Resonanzbereich der gesättigten C-Atome im ^{13}C -NMR-Spektrum des SB-Copolymeren mit $m_s = 0,88$

C-Atom Nr.	Chemische Verschiebung (ppm)		Δ ppm	C-Atom Nr.	Chemische Verschiebung (ppm)		Δ ppm
	ber.	beob.			ber.	beob.	
48	27,00	26,82	-0,18	52	30,40	29,09	-1,31
49	34,60	37,26	2,66	54	41,00	39,76	-1,24
		36,72	2,12	55	42,56	41,07	
		36,30	1,70			45,09	
		35,27	0,67				

Tabelle 15

$$I_{49} : I_{52} : I_{48} = 2 : 1 : 2$$

Die Aufspaltung des Resonanzsignals 49 hat ihre Ursache in der unterschiedlichen konfigurativen Anordnung der benachbarten Styroleinheiten.

Die Vielzahl der Signale und die grossen chemischen Verschiebungen (bis 2 ppm) sind überraschend, da in den ^{13}C -NMR-Spektren der hydrierten AB-Copolymeren für das entsprechende C-Atom 23 nur zwei Signale mit einer Aufspaltung von 0,2 ppm beobachtet werden.

Der Resonanzbereich der gesättigten C-Atome eines SB-Copolymeren der Zusammensetzung S : B = 1 : 1 ist in Abb. 33 dargestellt.

In diesem Spektrum werden die Resonanzsignale aller bezeichneten C-Atome der Strukturen aus Abb. 30 erwartet.

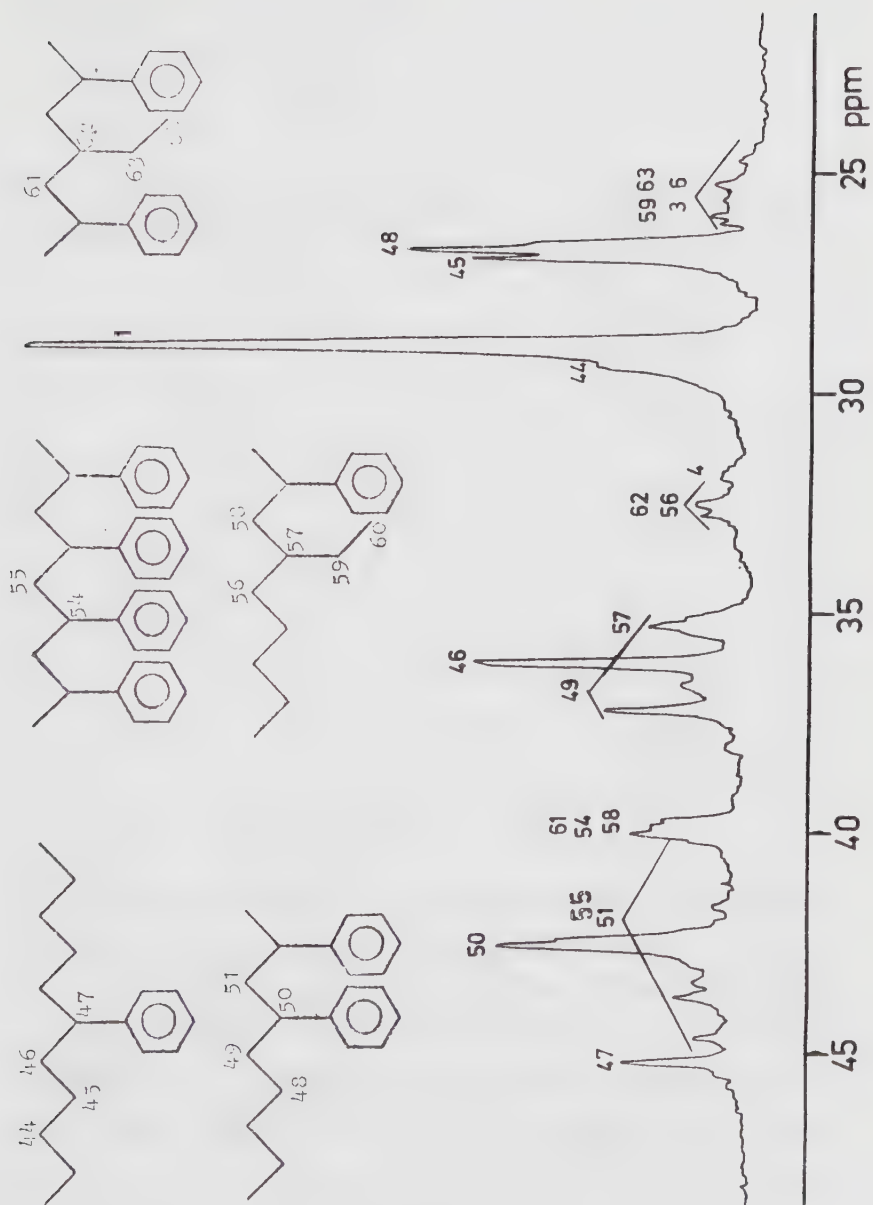


Abb. 33 Resonanzbereich der gesättigten C-Atome im ^{13}C -NMR-Spektrum des SB-Copolymeren mit $m_s = 0,5$

Die berechneten sowie die gemessenen chemischen Verschiebungen der Resonanzsignale der C-Atome, die bisher noch nicht zugeordnet wurden, sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

C-Atom Nr.	Chemische Verschiebung (ppm)		Δ ppm	C-Atom Nr.	Chemische Verschiebung (ppm)		Δ ppm
	ber.	beob.			ber.	beob.	
50	42,37	42,65	0,28	60	10,00	10,11	0,11
51	42,56					9,87	-0,13
56	32,39			61	40,26		
57	35,30			62	34,23		
58	40,26			63	26,56		
59	26,56			64	10,00	10,11	0,11
						9,87	-0,13

Tabelle 16

Die Zuordnung der Resonanzsignale in dem Spektrenausschnitt in Abb. 33 ist sehr schwierig, da sich viele Resonanzsignale überlagern.

Durch Vergleich mit dem protonengekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum dieser Copolymerprobe wird die Zuordnung der Resonanzsignale 46, 47, 49, 50 und 54 bestätigt (siehe Abb. 34). Die Zuordnung des tertiären C-Atoms 57 kann auf diesem Wege nicht bestätigt werden. Die Intensität seines Resonanzsignales ist zu gering, ebenso wie die der übrigen C-Atome der $\text{B}_{1,2}$ -zentrierten Sequenzen $\text{B}_{1,4}\text{B}_{1,2}\text{S}$ und $\text{SB}_{1,2}\text{S}$, so dass deren Zuordnung nicht experimentell bewiesen werden kann.

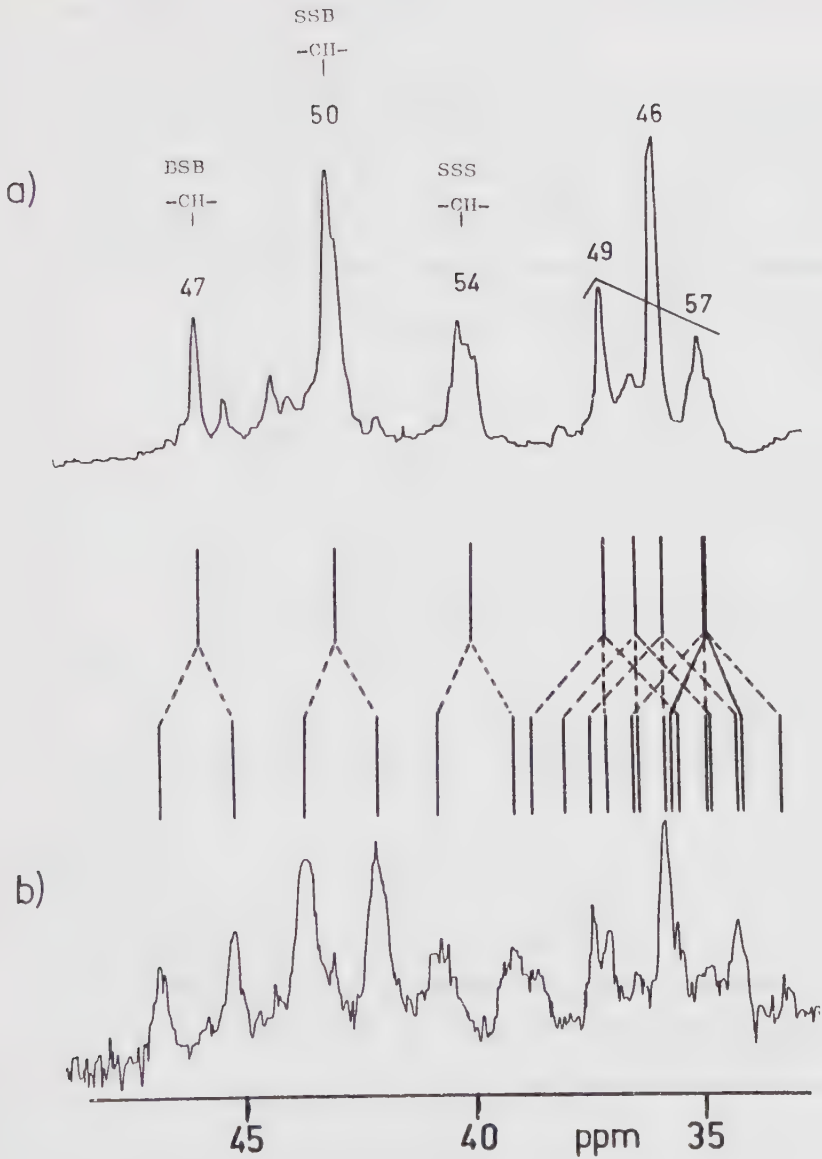


Abb. 34 Ausschnitt aus dem Resonanzbereich der gesättigten C-Atome der SB-Copolymerprobe mit $m_s = 0,5$
a) protonenentkoppeltes b) protonengekoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum

7.2. Die quantitative Bestimmung der 1,2-Verknüpfung des Butadiens

Aufgrund der schlechten Auflösung der Resonanzsignale im Resonanzbereich zwischen 32 - 34 ppm und der nicht gesicherten Zuordnung der Resonanzsignale 56 und 62 wird dieser gesamte Bereich, dessen Gesamtintensität dann dem Anteil an $B_{1,2}$ -Verknüpfungen in allen B-zentrierten Triaden proportional ist, ausgewertet. Es wird also wie bei der IR-Spektroskopie der gesamte $B_{1,2}$ -Anteil im Copolymeren ermittelt.

Es gilt:

$$I_{45} + I_{48} = I_{46} + I_{49}$$

Die dem $B_{1,4}$ -Anteil proportionale Gesamtintensität ist:

$$I_{B_{1,4}} = I_1 + I_{44} + 3(I_{45} + I_{48} + I_4)/2 + I_{52} \quad (13)$$

Die dem $B_{1,2}$ -Anteil proportionale Gesamtintensität ist:

$$I_{B_{1,2}} = I_4/2 + I_{56} + I_{62} \quad (14)$$

Der auf das Butadien im Copolymeren normierte prozentuale $B_{1,2}$ -Anteil ist dann:

$$100 \frac{I_{B_{1,2}}}{I_{B_{1,2}} + I_{B_{1,4}}} = B_{1,2} (\%) \quad (15)$$

Die gravimetrische Bestimmung der Intensitäten der Resonanzsignale wurde pro Copolymerprobe fünfmal durchgeführt und dann gemittelt.

Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tabelle 17 wiedergegeben.

x_S	m_S	$B_{1,2}(\%)$
0,10	0,075	19,1
0,40	0,323	15,6
0,60	0,514	12,5
0,75	0,693	7,0

Tabelle 17

8. Spektroskopische Untersuchungen an anionischen Copolymeren aus Butadien und α -Methylstyrol

8.1. Die quantitative Bestimmung der 1,4-Verknüpfung des Butadiens durch ^1H -NMR-Spektroskopie

In den anionischen Copolymeren des Butadiens mit α -Methylstyrol ist das Butadien vorwiegend 1,2-verknüpft.

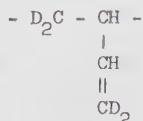
Bei diesem Copolymersystem bestand das Problem, den relativ geringen $B_{1,4}$ -Anteil möglichst genau zu bestimmen.

Die quantitative Bestimmung der 1,4-Verknüpfung des Butadiens aus den ^1H -NMR-Spektren der anionischen AB-Copolymeren führte wie bei den radikalischen Copolymeren zu widersprüchlichen Ergebnissen.

Es wurde daher versucht, den $B_{1,4}$ -Anteil aus den ^1H -NMR-Spektren von Copolymeren aus 1,1- d_4 ,4 Tetradeuterobutadien und α -Trideuteromethyl- β , β -di-deutero-styrol zu bestimmen. Dieser Weg hat den Vorteil, dass die Information über die Häufigkeit von $B_{1,4}$ -Verknüpfungen "verstärkt" wird.

Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint im Resonanzbereich der aliphatischen H-Atome nur das Resonanzsignal des tertiär gebundenen Wasserstoffatoms.

Im Resonanzbereich der H-Atome, die an die Doppelbindung gebunden sind, erscheint das Resonanzsignal des H-Atoms der seitenständigen Vinylgruppe und das Resonanzsignal der H-Atome der Doppelbindung der $B_{1,4}$ -Einheit, dessen Intensität 2 H-Atomen proportional ist:



$B_{1,2}$ -Einheit



$B_{1,4}$ -Einheit

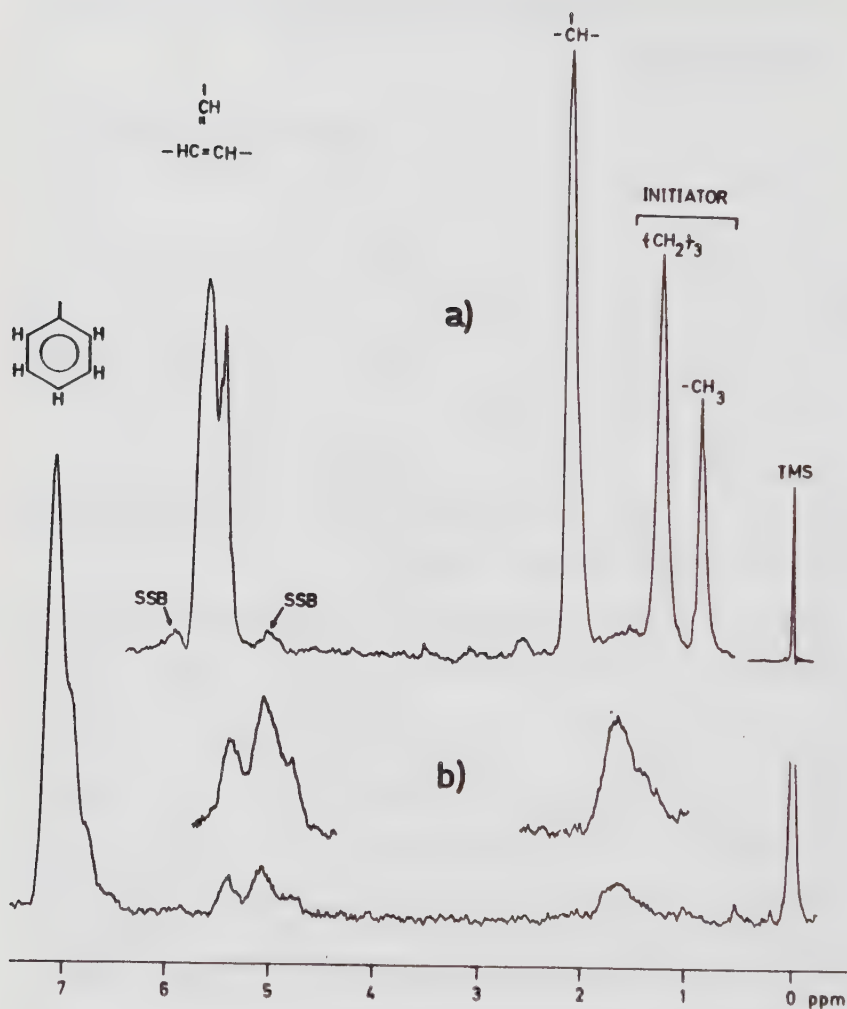


Abb. 35 a) ^1H -NMR-Spektrum von Poly-1,1,4,4-tetradeuterobutadien

b) ^1H -NMR-Spektrum eines Copolymeren aus 1,1-4,4-Tetradeuterobutadien und α -Trideuteromethyl- β,β -dideuterostyrol

$$m_A = 0,55$$

Die Copolymerproben wurden mit n-Butyllithium-d₉ initiiert, um zu vermeiden, dass bei der Bestimmung der Intensität des Resonanzsignals des tertiär gebundenen H-Atoms ein systematischer Fehler durch die Überlagerung mit den Resonanzsignalen der Initiatorprotonen auftritt.

Bezüglich der Bestimmung des B_{1,4}-Anteils muss eine Copolymerprobe aus den teildeutierten Monomeren zwei Bedingungen erfüllen:

- 1) Das Copolymer muss möglichst viele A-B-Wechselschritte aufweisen,
- 2) m_A muss so klein wie möglich sein, damit die Absoluthäufigkeit der H-Atome der B-Einheiten gross genug ist, um die Intensitäten ihrer Resonanzsignale gut reproduzierbar bestimmen zu können.

Diese Bedingungen werden von der anionischen AB-Copolymerprobe mit x_A = 0,92 im Monomergemisch bei einem Umsatz von 5 % erfüllt (m_A = 0,55). Das ¹H-NMR-Spektrum dieser Copolymerprobe aus 1,1-4,4-Tetradeuterobutadien und α-Trideuteromethyl-β,β-dideutero-styrol ist in Abb. 35 b dargestellt.

Die Bestimmung des 1,4-Anteils erfolgt nach der Formel:

$$\left(1 - \frac{2F_A}{F_O + F_A}\right) 100 = B_{1,4} (\%) \quad (16)$$

Danach enthielt die Polybutadienprobe 9 % B_{1,4}-Anteil, und für die C-Polymerprobe wurde ein B_{1,4}-Anteil von

$$B_{1,4}(\%) = 18 \pm 1,2 \%$$

gemessen.

Dieser Wert wurde aus 7 ¹H-NMR-Messungen derselben Probe gemittelt.

8.2. Die quantitative Bestimmung der 1,4-Verknüpfung des Butadiens durch

^{13}C -NMR-Spektroskopie

Die ^{13}C -NMR-Spektren der anionischen AB-Copolymeren konnten bisher noch nicht vollständig zugeordnet werden.

Der Vergleich von ^{13}C -NMR-Spektren anionischer und radikalischer AB-Copolymeren¹⁸ sowie die gezielte Anreicherung des Butadiens mit den ^{13}C -Isotop in anionisch hergestellten Copolymerproben³³ erbrachten die nötige Klarheit, um den Zusammenhang von 1,4-Verknüpfung des Butadiens im Copolymeren mit dem A-Anteil im Monomergemisch messend verfolgen zu können.

Abb. 36a zeigt den Resonanzbereich der ungesättigten C-Atome

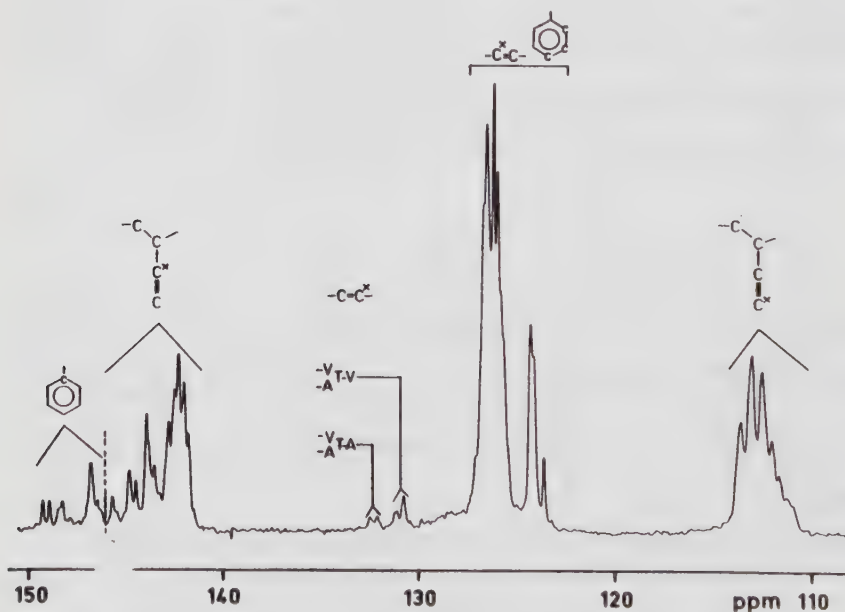


Abb. 36a Resonanzbereich der ungesättigten C-Atome im ^{13}C -NMR-Spektrum eines anionischen AB-Copolymeren $m_A = 0,13$

und Abb. 36b den der gesättigten C-Atome im ^{13}C -Spektrum eines anionischen AB-Copolymeren.

In Tabelle 15 sind die chemischen Verschiebungen der Resonanzsignale eingetragen, die durch C-Atome der $\text{B}_{1,4}$ - bzw. $\text{B}_{1,2}$ -Einheiten erzeugt werden und die des Phenylrings.

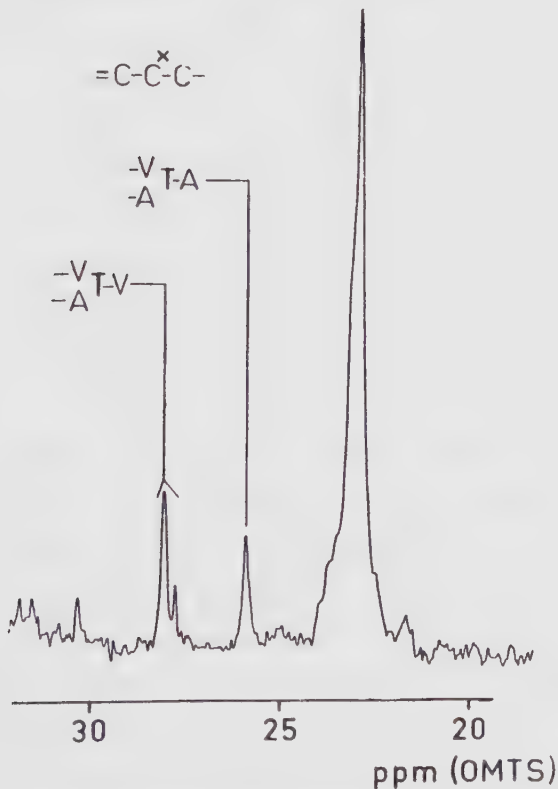


Abb. 36b Resonanzbereich der gesättigten C-Atome im ^{13}C -NMR-Spektrum eines anionischen AB-Copolymeren $m_A = 0,13$ (Ausschnitt von 20 bis 30 ppm)

C-Atom	Sequenz	Struktur	Chemische Verschiebung (ppm) ^{55,33,18}
C ₁ ^{''}	alle Seq.		146,3 - 149,5
C ₂ ^{''} -C ₄ ^{''}	alle Seq.		124,3 - 127,1
C ₇ [']	-A T-V -V	-A -C-C=C-C-C-C- -V 7' C C	131,01
C ₇ [']	-A T-A -V	-A -C-C=C-C-C-C- -V 7' C 	132,9
C ₈ [']	-A T-V -V	-A -C-C=C-C-C-C- -V 8' C C	29,4
C ₈ [']	-A T-A -V	-A -C-C=C-C-C-C- -V 8' C 	26,9
C ₃ [']	alle Seq.	-A -A -V -C-C--V T C 3' C	141,8 - 145,76
C ₄ [']	alle Seq.	-A -A -V -C-C--V T C C 4'	110,5 - 114,3

Tabelle 15 (Bezeichnung der C-Atome vgl. auch Abb. 11)

In der vorangegangenen Diplomarbeit¹⁸ wurde gezeigt, dass der $B_{1,4}$ -Anteil in anionischen AB-Copolymeren mit steigendem A-Gehalt im Monomergemisch zunimmt und diese Änderung ^{13}C -NMR-spektroskopisch gemessen werden kann.

Die Intensitäten der Resonanzsignale der C-Atome 4', 7' und 8' sind jedoch nicht quantitativ miteinander vergleichbar, da sich die verschiedenen C-Atome in ihren Relaxationszeiten unterscheiden⁵³.

Will man die Intensitäten der Resonanzsignale quantitativ miteinander vergleichen, so muss man bei der ^{13}C -NMR-Impulsspektroskopie zwischen dem n-ten und n+1-ten Impuls das mindestens fünffache der Relaxationszeit eines C-Atoms abwarten, bis sich das normale Besetzungsgleichgewicht der Spinzustände wieder eingestellt hat⁵⁴.

Bei einer Relaxationszeit von 1-2 Sekunden für die ungesättigten C-Atome bedeutet das eine Wartezeit von 5-10 sec zwischen den Impulsen.

Für ein ^{13}C -NMR-Spektrum eines anionischen AB-Copolymeren müssen ca. 16 000 scans akkumuliert werden, d.h. es wird eine Messzeit von 1-1,5 Tagen benötigt.

Daher war diese Methode im Rahmen dieser Arbeit nicht durchführbar.

Man kann aber davon ausgehen⁵³, dass das C-Atom 7' sowohl in der Sequenz $\begin{smallmatrix} -A \\ -V \end{smallmatrix}$ T-V als auch in der Sequenz $\begin{smallmatrix} -A \\ -V \end{smallmatrix}$ T-A Relaxationszeiten aufweist, die gleich gross sind. Dasselbe gilt für das Methylen-C-Atom 8'. Ebenso kann man annehmen⁵⁵, dass die Relaxationszeit des C-Atoms 4' der seitenständigen Vinylgruppe von der Taktizität bzw. Cotaktizität in den kompositiven Sequenzen unabhängig ist.

In Tabelle 18 sind die $B_{1,4}$ -Anteile von drei verschiedenen Polybutadienen aufgeführt.

Sie wurden IR- und ^{13}C -NMR-spektroskopisch bestimmt.

Die ^{13}C -NMR-spektroskopische Auswertung erfolgte nach den Formeln:

$$100 \frac{I_{7'}}{I_{7'} + I_{4'}} = B_{1,4} (\%) \quad (17) \quad \text{bzw.} \quad 100 \frac{I_{8'}}{I_{8'} + I_{4'}} = B_{1,4} (\%) \quad (18)$$

	$B_{1,4} (\%)$		
Probe	1	2	3
IR	9,0	24,8	43,3
$100 \frac{I_{7'}}{I_{7'} + I_{4'}}$	5,9	22,0	37,0
$100 \frac{I_{8'}}{I_{8'} + I_{4'}}$	3,8	18,7	40,6

Tabelle 18

Die ^{13}C -NMR-spektroskopisch bestimmten $B_{1,4}$ -Anteile sind wie erwartet verschieden von den IR-spektroskopisch gemessenen Werten und auch untereinander nicht gleich.

Die Probe 1 ist ein Polybutadien, das analog den anionischen AB-Copolymeren hergestellt wurde.

Durch Eichung der Auswertung der ^{13}C -NMR-Spektren auf den IR-spektroskopisch gemessenen $B_{1,4}$ -Anteil von 9 % erhält man folgende Formeln für die Bestimmung des $B_{1,4}$ -Anteils in den anionischen AB-Copolymeren:

$$\frac{I_{7'}}{I_{7'} + I_{4'}} 100 + 3,1 = B_{1,4'} (\%) \quad (19)$$

$$\frac{I_{8'}}{I_{8'} + I_{4'}} 100 + 5,2 = B_{1,4'} (\%) \quad (20)$$

Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in den Tabellen 19 und 20 zusammengefasst.

Die auf diese Weise bestimmten $B_{1,4}$ -Maximalwerte stimmen mit dem durch die ^1H -NMR-Messungen gefundenen Werte gut überein.

x_A	m_A	$B_{1,4} (\%)$
0,00	0,00	8,8
0,054	0,025	10,7
0,15	0,06	9,7
0,31	0,13	11,5
0,39	0,168	13,2
0,54	0,23	11,5
0,77	0,36	16,5
0,805	0,386	15,7
0,86	0,44	17,3
0,953	0,545	18,5

Tabelle 19

(nach Gl. 19)

x_A	m_A	$B_{1,4}(\%)$
0,00	0,00	8,8
0,05	0,025	9,5
0,153	0,06	10,8
0,39	0,168	13,4
0,545	0,229	14,8
0,77	0,360	15,8
0,805	0,386	18,2
0,86	0,44	16,2
0,90	0,51	16,5
0,953	0,545	18,4

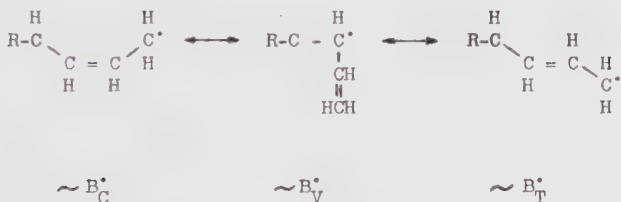
Tabelle 20

(nach Gl. 20)

9. Diskussion der Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen zur
1,2-Verknüpfung des Butadiens in radikalischen Copolymeren mit Styrol
bzw. α -Methylstyrol

9.1. Der Mechanismus der radikalischen Butadienpolymerisation

Der stereoregulierende Mechanismus für die Polyreaktion des Butadiens ist bisher nicht bekannt. Bei der einfachsten Modellvorstellung für die Kettenwachstumsreaktion formuliert man für das Alkylradikal des aktiven Kettenendes $B^\bullet$ drei mesomere Grenzstrukturen⁵⁶:



Das aktive Kettenende reagiert mit der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_w mit monomerem Butadien, wobei die Konfiguration der zuletzt verknüpften Ketteneinheit festgelegt wird:

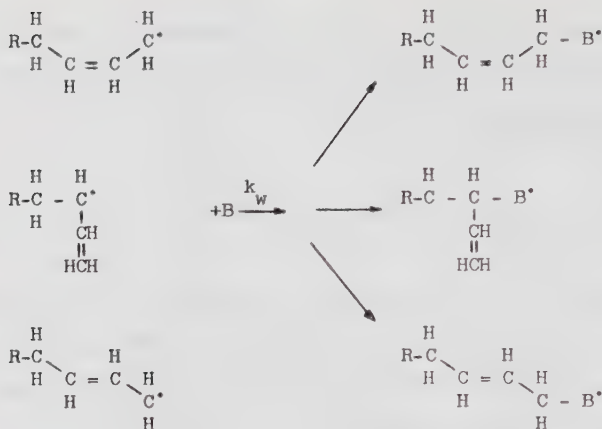


Abb. 37 Reaktionsschema für den Wachstumsschritt bei der radikalischen Butadienpolymerisation ($\text{B}^* = \text{B}_\text{C}^* \leftrightarrow \text{B}_\text{V}^* \leftrightarrow \text{B}_\text{T}^*$)

Dieses Reaktionsschema lässt den Schluss zu, dass die Abfolge von cis-, trans- und 1,2-Einheiten im radikalischen Polybutadien einer Bernoulli-Statistik entspricht, was in der Tat durch ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen gefunden wurde⁷.

Bei radikalisch hergestellten Polybutadienen ist die Häufigkeit der cis-1,4-, trans-1,4- und 1,2-Einheiten im Polymeren stark von der Reaktionstemperatur abhängig. Condon⁵⁷ berechnete die Unterschiede der Aktivierungsenthalpien für eine cis-1,4- bzw. 1,2-Einheit gegenüber einer trans-1,4-Einheit:

$$H_\text{C}^\ddagger - H_\text{T}^\ddagger = 2,8 \text{ kcal/mol}$$

$$H_\text{V}^\ddagger - H_\text{T}^\ddagger = 0,87 \text{ kcal/mol}$$

Die Unterschiede der Aktivierungsentropien betragen⁵⁷:

$$S_C^\ddagger - S_T^\ddagger = 6,4 \text{ cal}$$

$$S_V^\ddagger - S_T^\ddagger = 0,4 \text{ cal}$$

Bei $T = 60^\circ\text{C}$ ergeben sich die Unterschiede der freien Aktivierungsenthalpien zu:

$$G_C^\ddagger - G_T^\ddagger = 0,64 \text{ kcal}$$

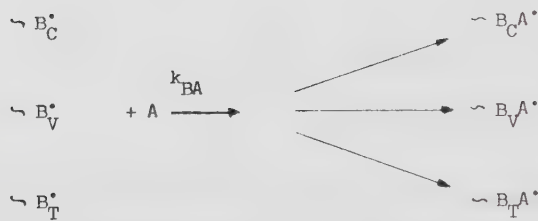
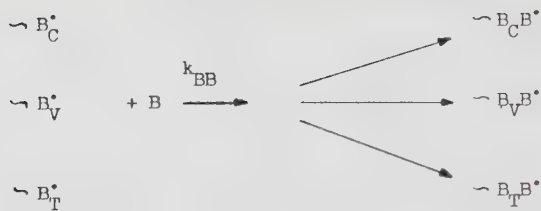
$$G_V^\ddagger - G_T^\ddagger = 0,70 \text{ kcal}$$

Diese Unterschiede in den freien Aktivierungsenthalpien erklären die vorwiegende 1,4-trans-Verknüpfung des Butadiens und den etwas grösseren Anteil an 1,4-cis-Einheiten gegenüber den 1,2-Einheiten in den radikalischen Homo- und Copolymeren dieser Arbeit.

9.2. Erweitertes Copolymerisationsmodell für den Zusammenhang von Häufigkeit der 1,2-Verknüpfungen des Butadiens im Copolymeren mit dem Molenbruch des Comonomeren im Monomergemisch

In radikalischen Copolymeren mit Styrol bzw. α -Methylstyrol kann das Butadien wie im Homopolymeren 1,4-cis-, 1,4-trans- und 1,2-Verknüpft sein.

Das erweiterte Reaktionsschema für das "ultimate"-Modell unter Berücksichtigung der konfigurativen Verknüpfung des Butadiens sieht dann wie folgt aus:



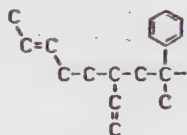
Es gilt: $B^\bullet = B_C^\bullet \longleftrightarrow B_V^\bullet \longleftrightarrow B_T^\bullet$

Abb. 38 Erweitertes Reaktionsschema für das "ultimate"-Modell

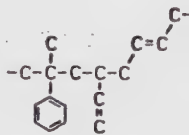
Nach diesem erweiterten Copolymerisationsschema kann man erwarten, dass die Häufigkeiten der konfigurativen Verknüpfungen des Butadiens in den kompositiven Sequenzen die gleichen sind wie im Homopolymeren.

Nur über die bedingten Wahrscheinlichkeiten lassen sich die Häufigkeiten von konfiguratativ verschiedenen kompositiven B-zentrierten Triaden nicht berechnen. Die Häufigkeit einer kompositiven B-zentrierten Triade mit einer bestimmten Konfiguration der zentralen Butadieneinheit ist vielmehr das Produkt aus der Häufigkeit der kompositiven Triade multipliziert mit den Häufigkeiten der Konfigurationen der Butadieneinheiten.

So ist z.B. die Häufigkeit der Triaden



T-v-A



-A-v-T

$$P(T-V-A) = P(BBA) P(T) P(V)$$

$$P(-A-VT) = P(ABB) P(T) P(V)$$

$$\text{Da } P(BBA) = P(ABB)^{24}, \text{ ist } P(T-V-A) = P(-A-VT)$$

Eine weitere Konsequenz dieses Copolymerisationsmodells ist, dass die Häufigkeit von 1,2-Verknüpfungen unabhängig von der Copolymerzusammensetzung bzw. vom Monomergemisch ist.

Dem widersprechen jedoch die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen an den radikalischen AB- und SB-Copolymeren.

Die IR-Messungen, die den gesamten $B_{1,2}$ -Anteil im Copolymeren erfassen, ergeben für beide Copolymerensysteme eine Abnahme des $B_{1,2}$ -Anteils mit steigen-

dem Comonomergehalt im Monomergemisch.

Das cis-/trans-Verhältnis bleibt jedoch konstant.

Bei den ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen an den AB-Copolymeren konnten nur Resonanzsignale zugeordnet werden, die für die Sequenz $\text{C}_T\text{-V}_T^{\text{C}}$ charakteristisch sind.

Die quantitativen ^{13}C -NMR- und IR-Messungen unterscheiden sich aber deutlich voneinander, wie in Abb. 39 dargestellt.

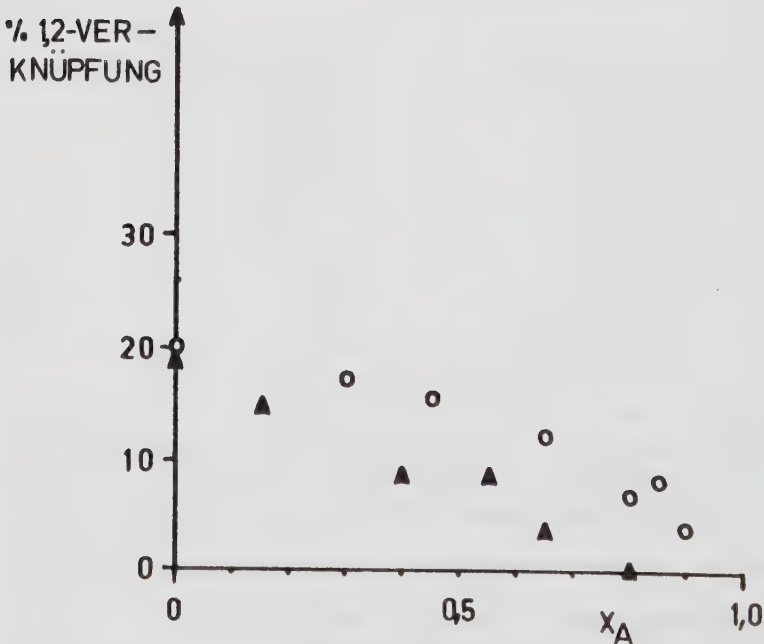


Abb. 39 Vergleich der Messungen des $\text{B}_{1,2}$ -Anteils durch IR-Spektroskopie und ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Der Vergleich ergibt, dass die IR-spektroskopisch bestimmten $B_{1,2}$ -Anteile bis zu 7 % grösser sind als die aus den ^{13}C -NMR-Spektren ermittelten $B_{1,2}$ -Anteile.

Das heisst, bis zu 7 % der 1,2-verknüpften Butadieneinheiten verteilen sich auf die kompositiven Triaden BBA, ABB und ABA.

Für ^{13}C -NMR-spektroskopische Messungen fallen damit die Intensitäten der Resonanzsignale der C-Atome, die diesen $B_{1,2}$ -zentrierten Sequenzen zuzuordnen sind, unterhalb der Erfassungsgrenze.

Die IR-Messungen ergeben, dass in AB-Copolymeren mit einer grossen Häufigkeit von BBB-Triaden der $B_{1,2}$ -Anteil um den Faktor 4 grösser ist als in solchen mit vorwiegend ABA-Triaden.

Um diesen Effekt zu interpretieren, betrachten wir zunächst einmal das aktive B^* -Kettenende unter Berücksichtigung der zu vorletzt verknüpften Monomereinheit.

Es müssen 3 verschiedene Strukturen für das am C_3 aktivierte Kettenende unterschieden werden:

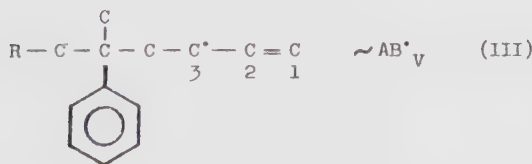
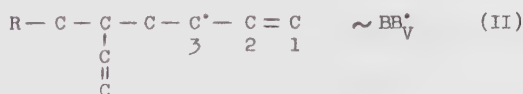
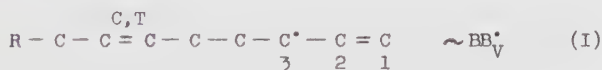


Abb. 40 Aktive B^* -Kettenenden unter Berücksichtigung der zu vorletzt verknüpften Monomereinheit.

Die reaktiven Kettenenden (II) und (III) haben in γ -Stellung zum aktiven Zentrum Substituenten.

Diese können durch ihre grosse Raumerfüllung die Reaktivität des aktiven Zentrums in der β -Stellung herabsetzen, was eine Abnahme der 1,2-Verknüpfungen zur Folge hat.

Taft^{58,59} konnte zeigen, dass die Aktivierungsenergie E_A für eine Reaktion in einen durch die Verteilung der Elektronen bedingten polaren Anteil E_P und einen durch sterische Behinderung von Substituenten bedingten Anteil E_S aufgeteilt werden kann:

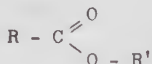
$$E_A = E_P + E_S$$

Für rein sterisch bedingte Effekte auf die Geschwindigkeit einer Reaktion gilt die von Taft und Hancock aufgestellte Beziehung⁵⁸:

$$E_S = 19 \frac{k}{k_0}$$

wobei k_0 die Geschwindigkeitskonstante der sterisch ungehinderten Reaktion und k die Geschwindigkeitskonstante der gehinderten Reaktion ist.

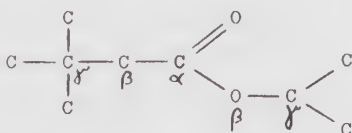
Am Beispiel der sauer katalysierten Carbonsäureesterhydrolyse konnte gezeigt werden, dass die grösste Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit von Substituenten ausgeht, die sich in γ -Stellung zum reaktiven Zentrum befinden⁵⁸:



	R	R'
	E_S	E_S
$-CH_3$	0,00	0,00
$-C_2H_5$	-0,07	-0,09
$-i-C_3H_7$	-0,47	-0,44
$-t-C_4H_9$	-0,43	--
$-i-C_4H_9$	-0,93	-0,22
$neo-C_5H_{10}$	-1,74	--

Tabelle 21

Der vorstehenden Tabelle 21 entnehmen wir, dass mit einer Neopentylgruppe für R bzw. einer Isopropylgruppe für R' die jeweils grösste Erniedrigung des E_S -Wertes erreicht wird. In beiden Fällen befindet sich die Verzweigung im Molekül in γ -Stellung zum reaktiven Zentrum:



Die Tatsache, dass γ - und auch δ -ständige Substituenten zum aktiven Zentrum eines Moleküls auf die Reaktionsgeschwindigkeit einen besonderen hemmenden Effekt ausüben, wird auch von anderen Autoren bestätigt⁶⁰.

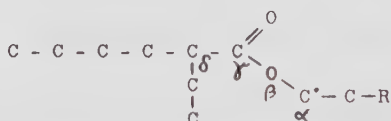
Bei radikalischen Polymerisationsreaktionen werden häufig sterisch gehinderte Wachstumsreaktionen beobachtet⁶¹⁻⁶³. Hierbei handelt es sich aber meist um Einflüsse von Substituenten am reaktiven Zentrum (α -Stellung) oder am benachbarten C-Atom (β -Stellung), wie zum Beispiel bei den Poly-

reaktionen der 1,1- bzw. 1,2-disubstituierten Vinylmonomeren. Klassisches Beispiel dafür ist die Unfähigkeit des α -Methylstyrols, bei Normaldruck und Temperaturen zwischen 0 - 60°C radikalisch zu polymerisieren, im Gegensatz zum Styrol. Dieser Umstand wird auf sterische Hinderung durch die α -ständige Methylgruppe zurückgeführt⁶².

Über sterische Einflüsse auf die Reaktivität eines Polymerradikals weiter entfernter Substituenten ist bisher sehr wenig bekannt, da Messungen hierzu sehr schwierig sind⁶³. Ham⁶³ et al. stellten bei der Copolymerisation von Acrylnitril mit Vinylestern fest, dass die Reaktivität des Vinylesters mit zunehmender Kettenlänge des Säureesters in der Reihenfolge



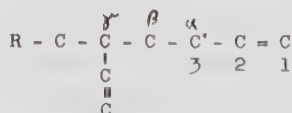
abnimmt. Auch hier findet man die Molekülverzweigungen in γ - bzw. δ -Stellung zum reaktiven Zentrum:



Vinyl-2-äthylhexoat-Radikal

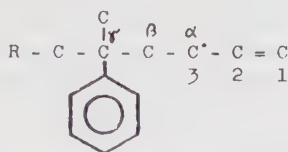
Bei der radikalischen Polymerisation des Butadiens wurde festgestellt, dass nur die Konfiguration der aktivierten letzten Monomereinheit der wachsenden Kette die Struktur des Butadiens im Polymeren bestimmt.

D.h. auch wenn sich in γ -Stellung zum reaktiven Zentrum der Grenzstruktur des Allylradikals:



eine seitenständige Vinyl-Gruppe befindet, hat sie keinen messbaren Einfluss auf die Reaktivität des Allylradikals am C_3 -Atom.

Befinden sich in γ -Stellung jedoch eine Methyl- und eine Phenylgruppe:



so hat der Kettenrest, der am C_3 -Atom hängt, den Charakter einer Neopentylgruppe, die, wie schon bei der Esterhydrolyse gezeigt, eine sehr starke Erniedrigung der Reaktivität am aktiven Zentrum bewirkt.

Die Häufigkeit von 1,2-Verknüpfungen des Butadiens im Copolymeren sollte also geringer sein, wenn dem aktiven B^* -Kettenende eine A-Einheit vorausgeht.

Das erweiterte Copolymerisationsschema für das "penultimate"-Modell ist in Abb. 41 dargestellt.

Die gestrichelten Pfeile in der Abb. 41 bedeuten, dass bei diesem Verknüpfungsschritt eine geringe Häufigkeit von $\text{B}_{1,2}$ -Verknüpfungen im Copolymeren zu erwarten ist.

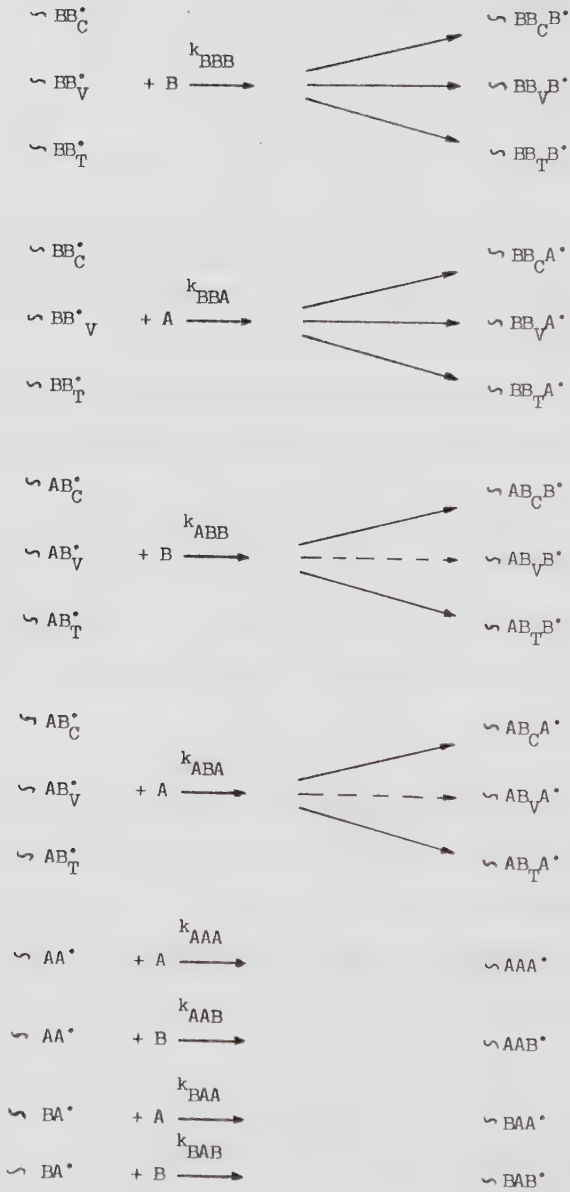
Die IR-spektroskopisch gefundene Abhängigkeit des $\text{B}_{1,2}$ -Anteils in radikalischen AB-Copolymeren vom A-Gehalt des Monomergemisches kann nach dem erweiterten "penultimate"-Modell nur dann richtig wiedergegeben werden, wenn man folgende Annahmen trifft:

In den Monomerabfolgen BB $\bar{\text{B}}$ und BBA ist die zentrale B-Einheit zu 20 % 1,2-verknüpft, ausgedrückt durch die Konstante

$$K_{\text{BB}_{1,2}} = 0,2$$

In den Monomerabfolgen ABB und ABA ist die zentrale B-Einheit zu $\ll 1$ % 1,2-verknüpft, ausgedrückt durch die Konstante

$$K_{\text{AB}_{1,2}} = 0$$



Es gilt: $\text{B}^* = \text{B}_C^* \leftrightarrow \text{B}_V^* \leftrightarrow \text{B}_T^*$

Abb. 41 Erweitertes Copolymerisationsschema für das "penultimate"-Modell

Nach dem erweiterten "penultimate"-Modell errechnet sich z.B. die Häufigkeit der Triade T-V-A zu

$$P(T-V-A) = P(BBA) P(T) K_{BB,1,2}$$

die der Triade -A-VT zu

$$P(A-VT) = P(ABB) P(T) K_{AB,1,2}$$

Die Häufigkeit der beiden Triaden ist jetzt nicht mehr gleich gross, da

$$K_{BB,1,2} \neq K_{AB,1,2}$$

Der Anteil der 1,2-verknüpften Butadieneinheiten in radikalischen AB-Copolymeren lässt sich mit den auf 1 normierten Triadenhäufigkeiten der B-zentrierten Triaden berechnen:

$$\begin{aligned} & (K_{BB,1,2} (P(BBB) + P(BBA)) + \\ & + K_{AB,1,2} (P(ABB) + P(ABA))) 100 = B_{1,2} (\%) \end{aligned} \quad (21)$$

Über die bedingten Wahrscheinlichkeiten sind die Sequenzhäufigkeiten als Funktion der Zusammensetzung der Monomermischung x_A beschreibbar. Damit lässt sich dann auch der $B_{1,2}$ -Gehalt in radikalischen AB-Copolymeren für den Umsatz = 0 als Funktion von x_A darstellen.

Dieser Zusammenhang ist in Abb. 42 gezeigt.

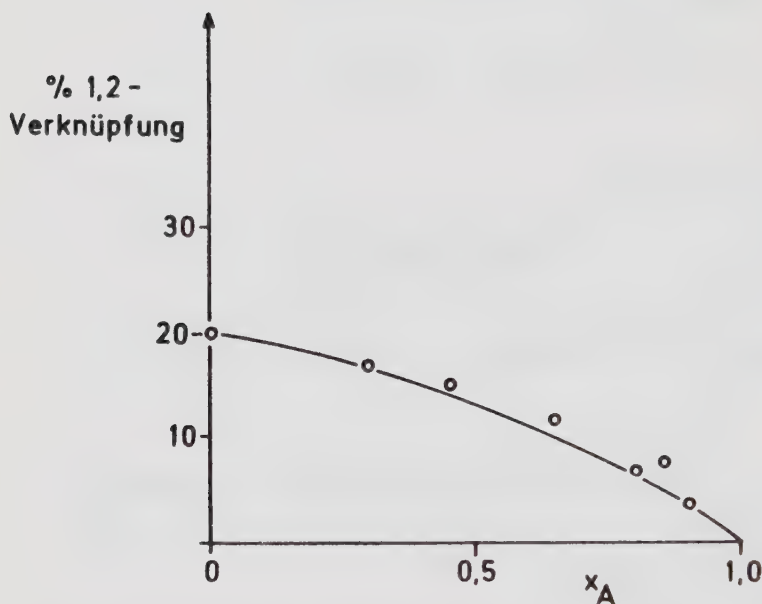


Abb. 42 Berechneter und IR-spektroskopisch gemessener $B_{1,2}$ -Gehalt als Funktion von x_A in radikalischen AB-Copolymeren (Umsatz = 0)

Wie man sieht, wird der mit Hilfe der Modellvorstellungen berechnete Verlauf des $B_{1,2}$ -Anteils mit x_A durch den experimentellen Verlauf sehr gut wiedergegeben.

Die mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie der hydrierten Copolymeren erhaltenen $B_{1,2}$ -Anteile müssen, da nur die Signale der isolierten $B_{1,2}$ -Einheit ausgewertet wurden, proportional dem Anteil an BEB-Triaden im Copolymeren sein. Ihr $B_{1,2}$ -Anteil wird nach folgender Formel berechnet:

$$K_{\text{BB}_{1,2}} P(\text{BEB}) 100 = B_{1,2} (\%) \quad (22)$$

Der funktionale Zusammenhang mit x_A ist in Abb. 43 wiedergegeben. Die Dreiecke stellen die gemessenen Werte dar, die gestrichelte Linie den Verlauf des Gesamt- $B_{1,2}$ -Anteils. Die Berechnung der Triadenhäufigkeiten erfolgt bei den radikalischen Copolymeren nach dem "ultimate"-Modell, da formalkinetisch kein "penultimate"-Effekt für die Verknüpfungsschritte des Butadiens beobachtet wird.

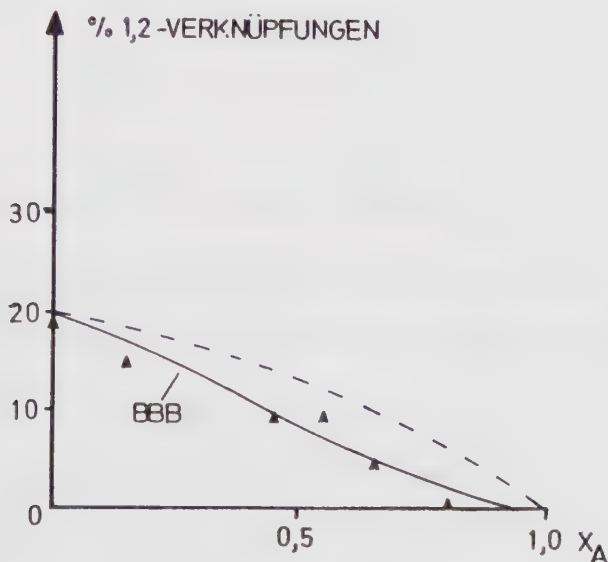


Abb. 43 Berechneter und ^{13}C -NMR-spektroskopisch gemessener Verlauf des $B_{1,2}$ -Anteils der Triade BBB in den hydrierten radikalischen AB-Copolymeren (Umsatz = 0) als Funktion von x_A

Bei den radikalischen Copolymeren aus Butadien und Styrol wird ebenfalls beobachtet, dass der $B_{1,2}$ -Anteil im Copolymeren mit steigendem S-Gehalt im

Monomergemisch abnimmt, allerdings nicht so stark wie bei den AB-Copolymeren.

Dieser Effekt wird nach der Modellvorstellung auch erwartet. Der sterische Einfluss des Kettenrestes mit einer Styroleinheit als vorletzter Ketteneinheit auf die Reaktivität des Allylradikal am C₃ entspricht eher dem sterischen Einfluss einer iso-Butylgruppe, deren E_S-Wert geringer ist, als der einer Neopentylgruppe.

Das erweiterte "penultimate"-Modell wird daher auch auf die Berechnung des B_{1,2}-Anteils in SB-Copolymeren angewendet.

Gleichung (23) lautet dann sinngemäss:

$$(K_{BB_{1,2}} (P(BBB) + P(BBS)) + K_{SB_{1,2}} (P(SBB) + P(SBS))) 100 = B_{1,2} (\%) \quad (23)$$

mit $K_{BB_{1,2}} = 0,2$. $K_{SB_{1,2}}$ ist unbekannt, lässt sich aber bei Kenntnis der Sequenzverteilung berechnen. Dazu wird Gleichung (23) umgeformt:

$$\frac{B_{1,2}/100 - K_{BB_{1,2}} (P(BBB) + P(BBS))}{P(SBB) + P(SBS)} = K_{SB_{1,2}} \quad (24)$$

Durch Einsetzen der IR-spektroskopisch gemessenen B_{1,2}-Anteile berechnet man einen Mittelwert für $K_{SB_{1,2}} = 0,06 \pm 0,01$, d.h. in den Triaden SBB und SBS ist die zentrale B-Einheit zu $6 \pm 1\%$ 1,2-verknüpft. Somit kann der Verlauf des B_{1,2}-Gehaltes mit Hilfe der Gleichung (23) als Funktion von x_S beschrieben werden.

In Abb. 44 ist der berechnete und IR-spektroskopisch gemessene Verlauf der B_{1,2}-Verknüpfung als Funktion des Monomergemisches dargestellt.

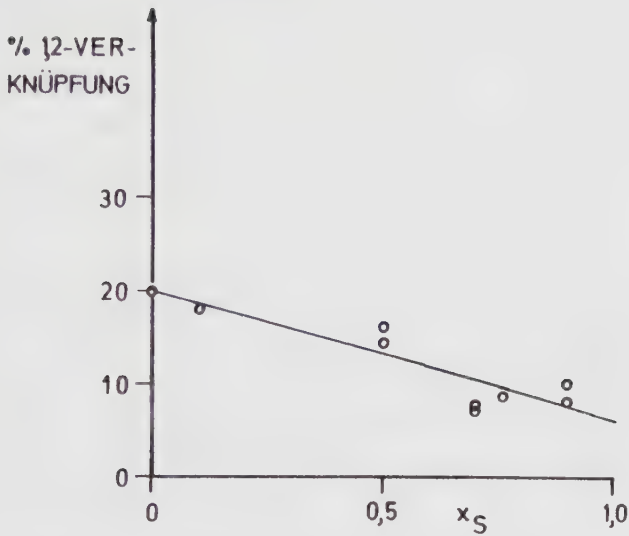


Abb. 44 Berechneter und IR-spektroskopisch gemessener Verlauf des $B_{1,2}$ -Gehalts als Funktion von x_S in radikalischen SB-Copolymeren (Umsatz = 0)

Dieser berechnete Verlauf wird auch durch die Messergebnisse, wie sie aus den ^{13}C -NMR-Spektren der hydrierten radikalischen SB-Copolymeren erhalten wurden, bestätigt, wie man Abb. 45 entnehmen kann.

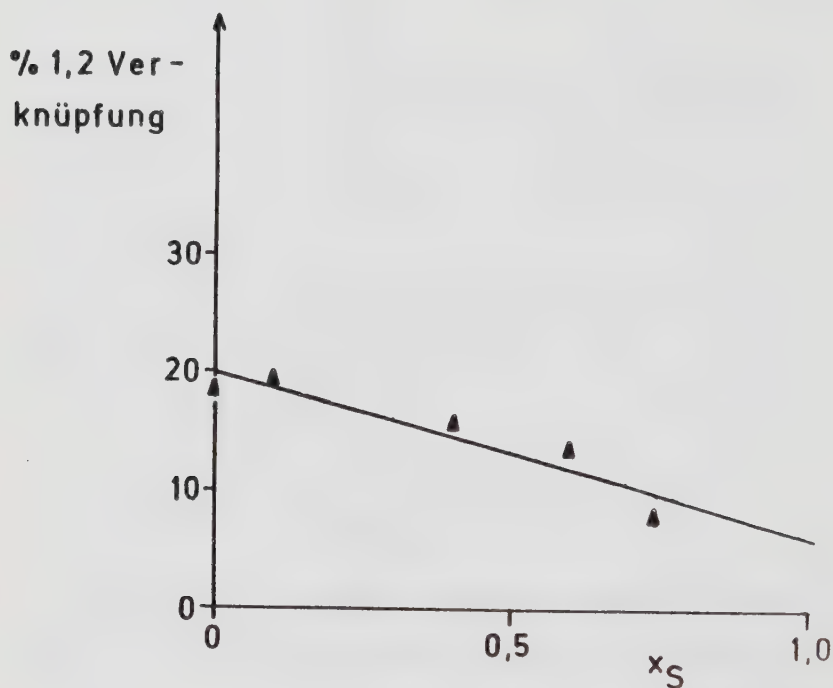


Abb. 45 Berechneter und ^{13}C -NMR-spektroskopisch gemessener Verlauf des $B_{1,2}$ -Gehaltes als Funktion von x_S in hydrierten radikalischen SB-Copolymeren (Umsatz = 0)

Durch ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen an einer Livinglösung von Neopentylallyllithium in Benzol konnte gezeigt werden⁵⁵, dass bei Zugabe von THF das Resonanzsignal des H-Atoms am C_3 zu höherem Feld verschoben wird.

Die Folge dieser Ladungsverschiebung im Allylanion ist, dass die Doppelbindung eines Butadienmoleküls, nachdem sie durch Komplexbildung mit dem Li -Ion positiv polarisiert ist, bevorzugt mit der 3-Stellung abreagiert, was zur Bildung von 1,2-Verknüpfungen im Polybutadien führt.

Wie bei dem Wachstumsmechanismus der radikalischen Butadienpolymerisation wird auch für die anionische Polyreaktion nur die Reaktivität der zuletzt verknüpften aktiven Ketteneinheit diskutiert, so dass auch bei diesem Polymerisationssystem die Verteilung der Strukturelemente 1,4-cis, 1,4-trans und 1,2 einer Bernoulliverteilung folgen muss.

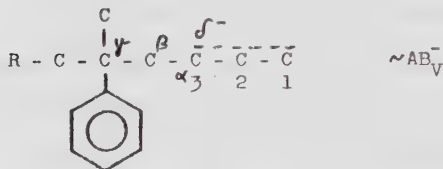
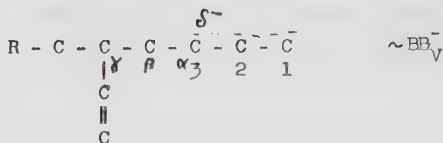
Dies wird auch von Clague³² et al, und Elgert¹⁶ et al. experimentell gefunden.

10.2 Anwendung des erweiterten Copolymerisationsmodell auf den Zusammenhang von 1,4-Verknüpfung des Butadiens im Copolymeren mit dem Gehalt des α -Methylstyrols im Monomergemisch

Die ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen an anionischen AB-Copolymeren ergaben, dass analog zu den radikalischen Copolymeren mit steigendem A-Gehalt im Monomergemisch der $\text{B}_{1,2}$ -Anteil im Copolymeren abnimmt bzw. der $\text{B}_{1,4}$ -Anteil zunimmt.

Das freie Allylanion ist seiner Struktur nach dem Allylradikal ähnlich.

Bei den Wachstumsreaktionen des Allylanions müssen bei Berücksichtigung der zu vorletzt verknüpften Monomereinheit 2 Strukturen für das aktive Kettenende unterschieden werden:



Das reaktive Zentrum befindet sich am C_3 -Atom des Allylanions. Daher können die Modellvorstellungen, die bei dem radikalischen AB-System entwickelt wurden, sinngemäss übernommen werden.

Die von Seiler¹⁰ gefundenen "penultimate"-r-Parameter für die Verknüpfung des Butadiens deuten schon darauf hin, dass die Reaktion des Allylanions mit einem A-Molekül aus sterischen Gründen schwieriger ist, wenn dem Allylanion eine A-Einheit vorausgeht.

Für die Berechnung des $\text{B}_{1,4}$ -Anteils als Funktion des A-Gehalts im Monomergemisch wird daher die Gleichung (21) analog auf die anionischen AB-Copolymeren angewendet:

$$\begin{aligned}
 & (\text{K}_{\text{BB}_{1,4}} (\text{P}(\text{BBB}) + \text{P}(\text{BBA})) + \\
 & + \text{K}_{\text{AB}_{1,4}} (\text{P}(\text{ABB}) + \text{P}(\text{ABA}))) 100 = \text{B}_{1,4} (\%) \quad (25)
 \end{aligned}$$

$\text{K}_{\text{BB}_{1,4}} = 0,09$, da in entsprechenden Polybutadienen der $\text{B}_{1,4}$ -Anteil 9 % beträgt.

$\text{K}_{\text{AB}_{1,4}}$ wird analog Gleichung (24) bestimmt. Der ^1H -NMR-spektroskopisch gemessene Wert des $\text{B}_{1,4}$ -Anteils der teildeutierten Copolymerprobe betrug 18 %. Die Häufigkeiten der B-zentrierten Triaden dieser Copolymerprobe sind:

$$P(BBB) = 0,0204$$

$$P(BBA) = 0,144$$

$$P(ABB) = 0,144$$

$$P(ABA) = 0,6915$$

Nach Gleichung (24) erhält man:

$$K_{AB_{1,4}} = 0,204$$

D.h. in den Triaden ABB und ABA ist das Butadien zu 20,4 % 1,4-verknüpft.

Die Kurven in Abb. 47 und Abb. 48 stellen die nach Gl. (25) berechneten $B_{1,4}$ -Werte als Funktion von x_A dar. Die Kreise in Abb. 47 sowie die Dreiecke in Abb. 48 stellen die mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie gemessenen $B_{1,4}$ -Anteile dar.

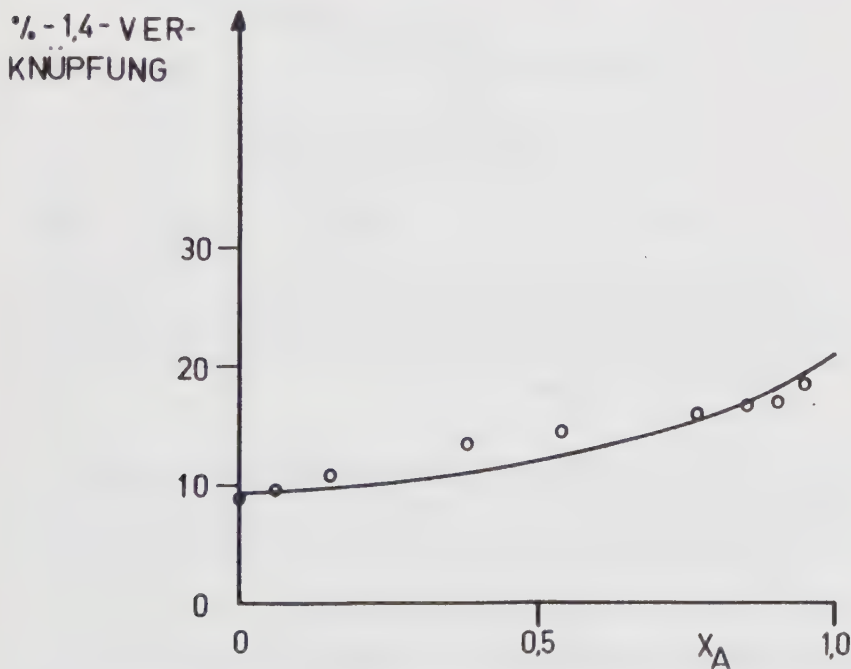


Abb. 47 Berechneter und mit ^{13}C -NMR-Spektroskopie nach Gl. (29) gemessener $B_{1,4}$ -Anteil als Funktion von x_A in anionischen AB-Copolymeren mit dem theoretischen Umsatz = 0

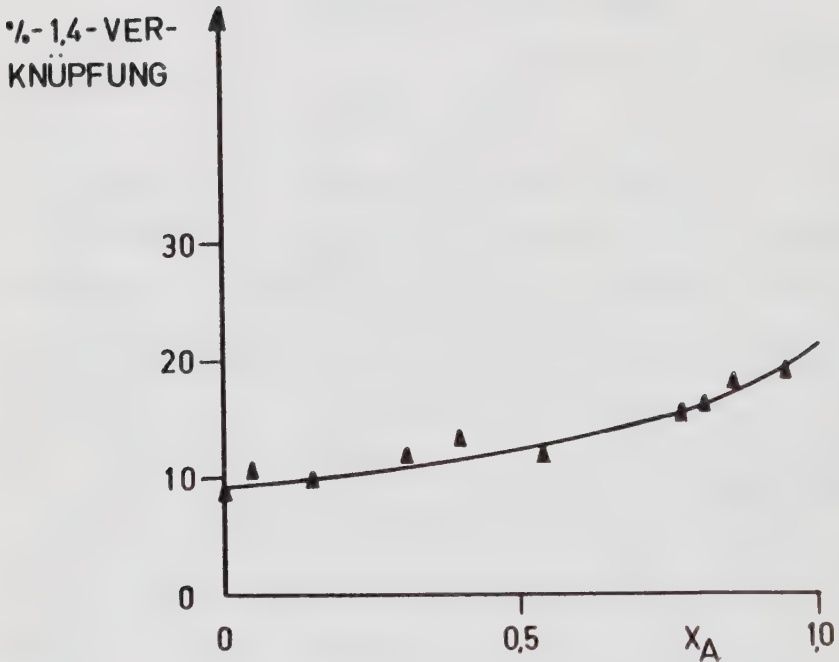


Abb. 48 Berechneter und mit ^{13}C -NMR-Spektroskopie nach Gl. (30) gemessener $B_{1,4}$ -Anteil als Funktion von x_A in anionischen AB-Copolymeren mit dem theoretischen Umsatz = 0

10.3. Der Einfluss der Veränderung des Anteils an 1,4-Verknüpfungen des Butadiens auf die Häufigkeitsverteilung 1,2-zentrierter kompositiver Triaden

Bei der Berechnung der Verteilung der B-zentrierten Triaden als Funktion der Monomerzusammensetzung trägt man normalerweise die auf 1 normierten Häufigkeiten der Sequenzen BBB, BBA + ABB = BBA und ABA gegen x_A auf. Bei

den antonischen Copolymeren¹³ wurde die Bestimmung der Triadenanteile experimentell, ¹H-NMR-spektroskopisch an Hand der Resonanzsignalbanden der Protonen der =CH₂-Gruppe durchgeführt^{10,64}. Es werden also B_{1,2}-zentrierte Sequenzen gemessen, die für die Verteilung des gesamten Butadiens in den Sequenzen charakteristisch sind, wenn man davon ausgeht, dass B_{1,2}- und B_{1,4}-verknüpfte Butadieneinheiten auf alle Sequenzen statistisch verteilt sind.

Berücksichtigt man nun bei einem gegebenen Satz von -Parametern die im vorhergehenden Abschnitt gezeigte Sequenzabhängigkeit der B_{1,4}-Verknüpfung, so müssen die berechneten Triadenhäufigkeiten neu normiert werden:

$$\begin{aligned} 0,91 \, P(\text{BBB}) &= \overline{P(\text{BBB})} \\ 0,91 \, P(\text{BBA}) + 0,796 \, P(\text{ABB}) &= \overline{P(\text{BBA})} \\ 0,796 \, P(\text{ABA}) &= \overline{P(\text{ABA})} \\ \overline{P(\text{BBB})} + \overline{P(\text{BBA})} + \overline{P(\text{ABA})} &= 1 \end{aligned}$$

In Abb. 49 sind die Sequenzverteilungen der B_{1,2}-zentrierten Triaden als Funktion von x_A beim theoretischen Umsatz = 0 dargestellt, einmal für den Fall, dass der 1,4-Anteil konstant 9 % beträgt (Kurven 1,3,5) und für den Fall der Sequenzabhängigkeit der 1,4-Verknüpfung in der vorbeschriebenen Weise (Kurven 2,4,6).

Man erkennt, dass die jeweiligen Triadenhäufigkeiten etwas voneinander abweichen. Die Richtung der Abweichung stimmt zwar mit dem in Abb. 6 gezeigten gemessenen Verlauf überein, ist aber um eine Größenordnung kleiner.

Die Veränderung des B_{1,4}-Gehalts mit x_A hat aber zur Folge, dass die Auswertung der ¹H-NMR-Copolymerenspektren bezüglich der Copolymerzusammensetzung einem systematischen Fehler unterliegt.

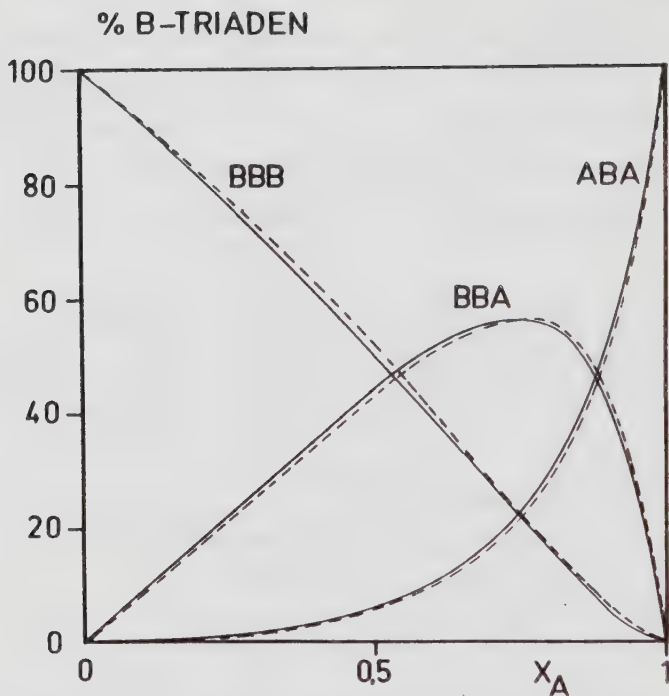


Abb. 49 Vergleich der berechneten Sequenzhäufigkeiten als Funktion von x_A (Umsatz = 0) ohne (Kurven 1,3,5) und mit Berücksichtigung der Sequenzabhängigkeit der $B_{1,4}$ -Verknüpfung (Kurven 2,4,6)

Die Copolymerzusammensetzung wurde bestimmt nach der Formel¹⁰:

$$\frac{F_{\phi/5}}{F_{\phi/5} + F_{0/2,91}} = m_A \quad (26)$$

Wegen des 9 %igen $B_{1,4}$ -Anteils ist die Fläche unter den Resonanzsignalen der H-Atome an den Olefin-C-Atomen nur 2,91 H-Atomen proportional.

Der 1,4-Anteil ist aber eine Funktion von x_A , so dass dies bei der Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren berücksichtigt werden muss. Ein systematischer

Fehler bei der Bestimmung von m_A hat aber auch einen systematischen Fehler bei der Bestimmung von r-Parameter zur Folge, und damit auch einen systematischen Fehler bei der Berechnung der Triadenhäufigkeiten.

Nimmt man zur Vereinfachung an, dass der 1,4-Gehalt im Copolymeren linear von x_A abhängt, so erhalten wir aus den Messwerten aus den Tabellen 19 und 20 eine Regressionsgerade der Form:

$$100 (0,087 x_A + 0,09) = B_{1,4} (\%). \quad (27)$$

Die verbesserte Formel für die Bestimmung von m_A lautet dann:

$$\frac{F_{\phi}/5}{F_{\phi}/5 + F_O/(2,91 - 0,087 x_A)} = m_A \quad (28)$$

Nach dieser Gleichung wurden die ^1H -NMR-Spektren der anionischen AB-Copolymeren neu ausgewertet. In der nachfolgenden Tabelle 22 sind die m_A -Werte gegenübergestellt:

Mol-% A i. Mon.	Mol-% A i. Pol.		Mol-% A i. Mon.	Mol-% A i. Pol.	
	nach Seiler	diese Arbeit		nach Seiler	diese Arbeit
1,53	0,75	0,75	62,25	28,6	27,6
3,33	1,46	1,46	69,57	32,0	31,6
5,4	2,5	2,5	72,68	34,3	33,7
7,14	3,5	3,5	74,20	34,0	33,85
9,89	4,35	4,3	74,95	35,5	34,94
15,28	6,25	6,06	76,3	36,4	35,7
25,25	11,0	10,8	80,58	39,1	38,6
31,00	13,0	12,8	85,0	44,7	43,91
39,01	17,2	16,75	88,6	46,0	45,50
51,36	21,7	20,9	88,66	47,0	46,40
54,4	23,5	22,5	90,89	50,5	50,13
54,5	24,5	22,94	94,64	52,6	51,00
55,6	24,0	23,1	95,29	55,1	54,55
57,5	26,0	25,13	97,32	67,0	66,3
59,5	27,0	26,18			

Tabelle 22

Vergleich der m_A -Werte aus ^1H -NMR-Spektroskopie nach Seiler¹⁰ (Gleichung 26) und nach dieser Arbeit (Gleichung 28)

Erwartungsgemäss fallen die nach Gl. (28) berechneten m_A -Werte kleiner aus. Daraufhin wurden die r -Parameter für das anionische AB-Copolymerisations-system neu bestimmt.

Die Bestimmung der r -Parameter erfolgte nach der Methode von Fineman und Ross^{4,10}.

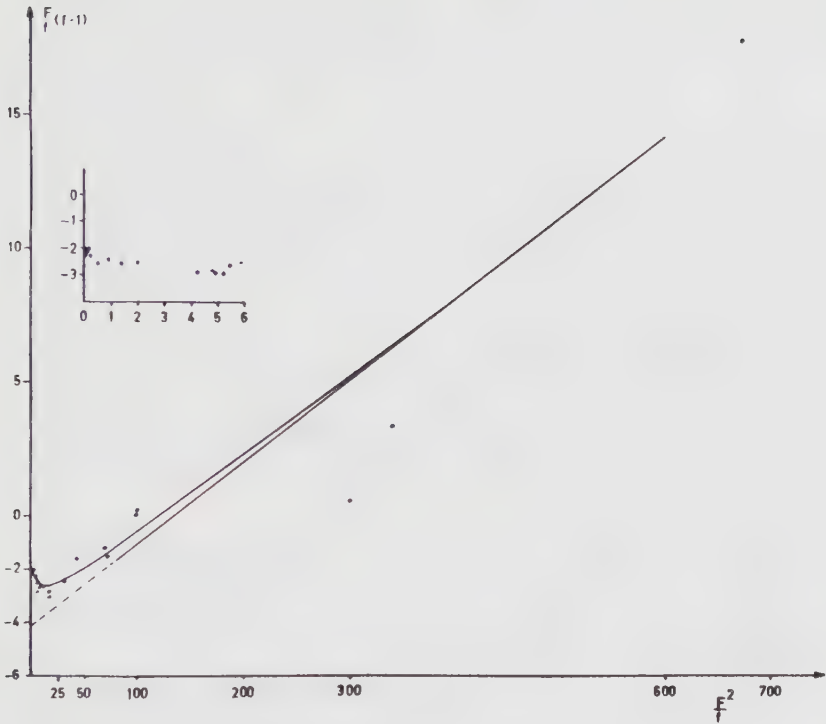


Abb. 50 Diagramm zur Bestimmung der r -Parameter nach Fineman und Ross

In Abb. 50 ist die Auftragung von $\frac{F}{f}(f-1)$ gegen $\frac{F^2}{f}$ dargestellt, wobei

$$F = \frac{x_A}{x_B} \quad \text{und} \quad f = \frac{m_A}{m_B} \quad \text{ist.}$$

Ab Werten von $\frac{F^2}{f} < 25$ zeigt die Kurve deutliche Abweichungen von der Linearität. Dies ist auf den "penultimate"-Effekt für r_B zurückzuführen.

Die Dehnung für den Bereich $\frac{F^2}{f} < 6$ zeigt, dass der Schnittpunkt der Kurve mit der Ordinate bei -2 liegt. Der Mittelwert der $\frac{F}{f}(f-1)$ Werte für

$\frac{F^2}{f} < 0,5$ beträgt -2,04, d.h.

$$r_{BB} = 2,04.$$

Berechnet man nun noch eine Regressionsgerade für die Wertepaare, die zum Monomermischungsbereich $x_A > 0,5$ ($\frac{F^2}{f} > 4$) gehören, so erhält man:

$$0,029 \frac{F^2}{f} - 4,05 = \frac{F}{f}(f-1) \quad (29)$$

Daraus folgt für die Parameter $r_{AB} = 4,05$ und $r_{AA} = r_{BA} = 0,029$.

Abb. 51 zeigt die berechneten Verteilungen der $B_{1,2}$ -zentrierten Triaden für den Umsatz = 0.

Die Kurven 1,3,5 geben die Verteilung nach den von Seiler ermittelten r-Parametern wieder, bei konstantem $B_{1,4}/B_{1,2}$ -Verhältnis.

Die Kurven 2,4,6 sind mit den durch diese Arbeit ermittelten r-Parametern berechnet, unter der Berücksichtigung der Veränderung des $B_{1,4}$ -Anteils im Copolymeren.

Die Abweichungen in den Triadenhäufigkeiten EBA und ABA beträgt etwa 6 %. Sie stimmt in Richtung und Grössenordnung mit der von Seiler¹⁰ gefundenen Abweichung überein (vgl. auch Abb. 6).

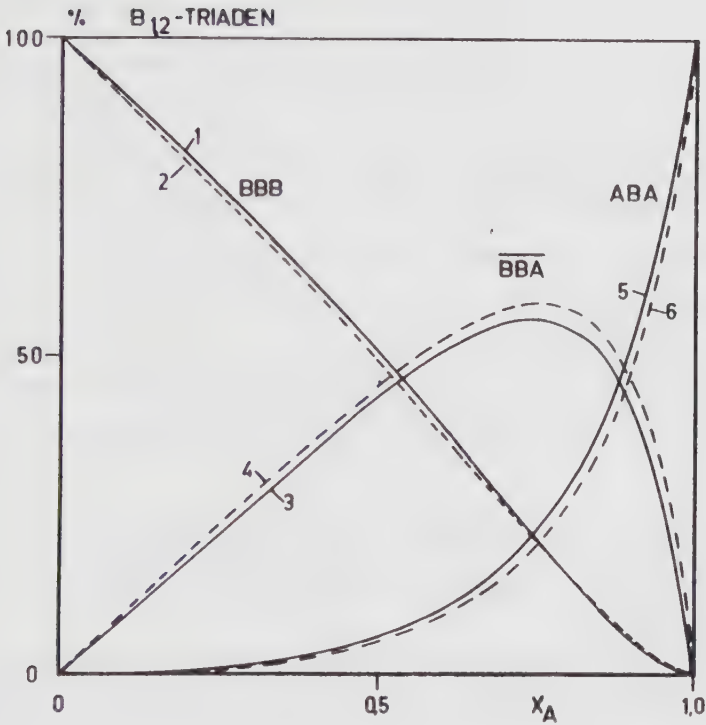


Abb. 51 Vergleich der berechneten $B_{1,2}$ -Triadenhäufigkeiten nach Seiler¹⁰

(Kurven 1,3,5) und der nach dieser Arbeit (Kurven 2,4,6)

Umsatz = 0

10.4. Variation des α -Substituenten

Zur Bestimmung des Einflusses des α -ständigen Substituenten auf die Verknüpfung des Butadiens erschienen Messungen an anionischen Styrol-Butadien-Copolymeren nicht sinnvoll, da der sterische Einfluss des Phenylringes alleine nicht gross ist, wie man von den radikalischen SB-Copolymeren analog schliessen kann.

Bei der anionischen Copolymerisation von Styrol und Butadien in THF wird das Styrol bevorzugt in das Copolymere eingebaut.

Messtechnisch bedeutet dies, dass dann wegen des relativ geringen Anteils von Butadien im Copolymeren keine signifikanten Ergebnisse erwartet werden können.

Alternativ kann der α -ständige Methylrest gegen eine Äthylgruppe ausgetauscht werden, um den Einfluss des Alkylrestes auf die 1,4-Verknüpfung des Butadiens zu untersuchen.

Die Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten bei der Polymerisation von α -n-Alkylstyrolen sind sehr klein.

So konnte bei der anionischen Polymerisation von α -Heptylstyrol bei -75°C mit Naphtylnatrium als Initiator nach 72 Stunden Reaktionsdauer nur ein mittlerer Polymerisationsgrad von $\overline{PG} = 6$ erzielt werden⁷⁰.

Die Tatsache, dass schon α -Äthylstyrol bei kationischer Polymerisation nur maximal Trimere bildet, wird von Overberger und Tanner⁷¹ auf eine besonders starke sterische Hinderung der Polyaddition durch die Äthylgruppe zurückgeführt.

Eigene Versuche zur anionischen Polymerisation von isomerenfreiem hochgereinigtem α -Äthylstyrol ergaben, dass bei -75°C in THF mit n-Butyllithium als Initiator nach 24 Stunden weder ein ausfällbares Produkt noch eine Tri-

bung bei Zugabe von Methanol zur Reaktionslösung auftrat, so dass auch hier anzunehmen ist, dass sich höchstens Trimere gebildet haben. α -Methylstyrol ist unter gleichen Bedingungen nach einer halben Stunde vollständig durchpolymerisiert.

Weitere Testversuche ergaben, dass α -Äthylstyrol unter diesen Bedingungen in einer schnellen Reaktion mit Butadien Copolymerisate bildet. Die Auswertung der ^1H -NMR-Spektren, sie sind ähnlich denen der AB-Copolymeren und werden deshalb nicht weiter diskutiert, ergab, dass der Einbau des Butadiens noch stärker bevorzugt ist als bei einem entsprechenden AB-Copolymeren. Dies zeigt ein Vergleich der Copolymerzusammensetzungen eines AB- mit einem EB-Copolymeren mit gleicher Zusammensetzung im Monomergemisch:

Probe	Monomermischung	Copolymerzusammensetzung	
A-B	$x_A = 0,92$	$m_A = 0,55$	$m_B = 0,45$
E-B	$x_E = 0,92$	$m_E = 0,32$	$m_B = 0,68$

Aus den IR-Spektren wird der $B_{1,4}$ -Anteil auf 15 % geschätzt. Dieser Wert wurde für die Auswertung der ^1H -NMR-Spektren zu Grunde gelegt.

Abb. 52 zeigt einen Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der EB-Copolymerprobe im Resonanzbereich der Olefin-C-Atome. Die Zuordnung kann analog der der AB-Copolymeren erfolgen, da der Shifteinfluss der Äthylgruppe für γ -ständige und weiter entfernte C-Atome gleich dem der Methylgruppe ist³⁸. Die Auswertung der Intensitäten der Resonanzsignale des C-Atoms 7' ergibt:

$$(P(\text{VTE}) + P(\text{ETE})) : (P(\text{VTV}) + P(\text{ETV})) = 2 : 1$$

Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass trotz geringem E-Gehalts im Copolymeren ein hoher Prozentsatz von EBE-, EBB- bzw. BBE-Triaden vorliegen muss. In einem solchen Fall kann aber, was sich mit Hilfe von Gleichung (24) abschätzen lässt, der $B_{1,4}$ -Anteil in den Sequenzen EBB und EBE nicht

grösser als 20 % werden. Es ist daher durch den Austausch der α -ständigen Methylgruppe durch eine Äthylgruppe nicht mit einem signifikant messbaren Einfluss auf die $B_{1,4}$ -Verknüpfung des Butadiens zu rechnen.

Die Bestimmung des sterischen Einflusses einer α -Tertiärbutylgruppe war nicht möglich, da sich das α -Tertiärbutylstyrol nicht in der für anionische Polymerisationen erforderlichen Reinheit herstellen liess.

Es soll an dieser Stelle noch hinzugefügt werden, dass von Basova¹² et al. beim System Butadien-Styrol, das in THF bei +25°C mit 1,1-Diphenyläthynyl-Barium initiiert wurde, durch IR-spektroskopische Messungen festgestellt wurde, dass der $B_{1,2}$ -Anteil mit steigendem Gehalt von Styrol im Copolymeren zunimmt.

IR-Messungen an Copolymeren aus Butadien und Isopren, die von den Autoren unter gleichen Bedingungen hergestellt wurden, ergaben, dass sich die beiden Monomeren bezüglich der cis- und trans-Gehalte gegenseitig beeinflussen.

Die Autoren geben aber nicht an, nach welcher Methode sie den $B_{1,4}$ -Anteil in den IR-Spektren der SB-Copolymeren bestimmt haben, so dass man nicht entscheiden kann, ob der $B_{1,2}$ -Anteil in den IR-Spektren absolut zunimmt, was nur mit der völligen Andersartigkeit des Reaktionsmechanismus erklärt werden könnte, oder das eingebaute Styrol einen Effekt dahingehend ausübt, dass der trans-1,4-Anteil relativ zum cis-Anteil abnimmt, so dass man aus den IR-Spektren eine relative Zunahme des 1,2-Anteils ermittelt.

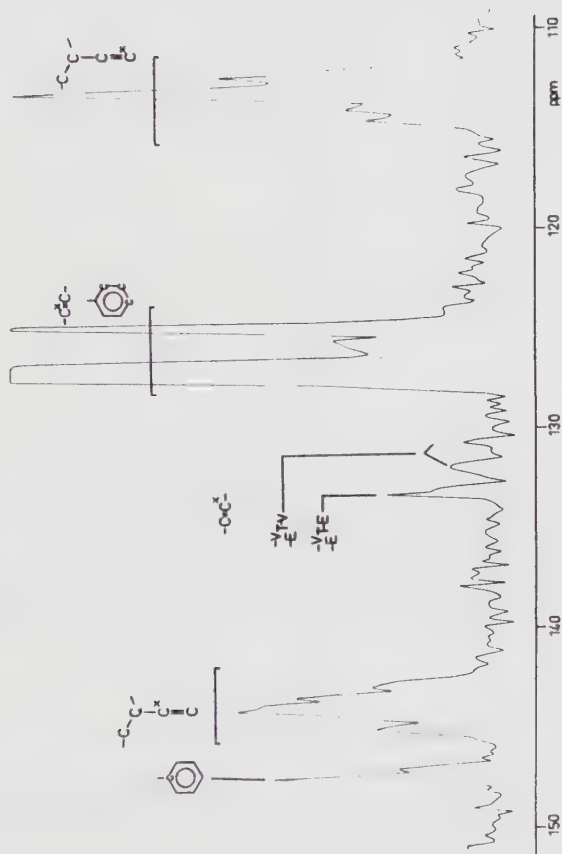
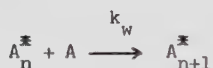


Abb. 52 Resonanzbereich der ungesättigten C-Atome im ^{13}C -NMR-Spektrum eines Copolymeren aus α -Äthylstyrol und Butadien

11. Die Bestimmung des r_A -Parameters des radikalischen Copolymerystems
Butadien- α -Methylstyrol unter Berücksichtigung der Depolymerisation

α -Methylstyrol ist eine Monomerverbindung mit einer sehr niedrigen Ceiling-Temperatur⁷² von 61°C⁷³.

Die Polymerisation dieser Monomeren setzt erst unterhalb dieser Grenztemperatur ein und ist reversibel^{94,95}, d.h. bei der Kinetik solcher Systeme muss neben dem Wachstumsschritt



auch der Abbau bzw. Depolymerisationsschritt



berücksichtigt werden.

Lowery⁷⁴ entwickelte als erster ein kinetisches Modell für den Fall der binären Copolymerisation, bei der ein Comonomeres depolymerisieren kann.

Darauffolgende Arbeiten^{75,76} beschäftigen sich erfolgreich mit Untersuchungen zur Zusammensetzungs- und Sequenzverteilung in Copolymersystemen mit reversiblen Wachstumsschritten.

O'Driscoll und Harwood et al. konnten mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie die unter Berücksichtigung der Reversibilität der Copolymerisationsschritte berechnete Sequenzverteilung coisotaktischer kompositiver Sequenzen im System α -Methylstyrol — Methylmethacrylat verifizieren.

Alle diese Arbeiten setzten die Kenntnis bzw. sorgfältige Messung der Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Polymerisationsschritte voraus⁷⁸.

Als weiterführende Arbeit aus der Zuordnung der ^{13}C -NMR-Spektren der hydrierten radikalischen AB-Copolymeren soll im folgenden gezeigt werden, dass der r_A -Parameter des Systems Butadien- α -Methylstyrol, radikalisch polymerisiert bei $+60^\circ\text{C}$, unter Berücksichtigung der Depolymerisation des α -Methylstyrols allein aus ^{13}C -NMR-spektroskopisch gewonnenen Daten über die Häufigkeitsverteilung A-zentrierter Triaden und der bekannten Zusammensetzung des Monomergemisches bestimmt werden kann.

Im Kapitel 5.2. konnte gezeigt werden, dass es in den ^{13}C -NMR-Spektren der hydrierten radikalischen AB-Copolymeren Resonanzsignale gibt, die quantitativ verwertbare Information über die Häufigkeiten der Sequenzen AAB und BAB enthalten. Es sind dies die Resonanzsignale des meta-C-Atoms des Phenylrings zwischen 126,7 und 127,1 ppm und die der quartären C-Atome Nr. 20 und 24 bei 40 bzw. 40,8 ppm (siehe dazu auch Abb. 20).

Nach der von Wittmer⁷⁷ aufgestellten Copolymerisationsgleichung für partiell reversible Systeme sowie einiger Regeln der Sequenzstatistik wurde eine Beziehung aufgestellt, die es gestattet, den r_A -Parameter als Funktion der Monomerzusammensetzung und der Häufigkeit der Triaden AAB und BAB zu bestimmen. Die Ableitung dieser Beziehung wird im Anhang II durchgeführt.

Es gilt:

$$\frac{B (P(B/A) - 1)}{P(B/A) (K_D - P(B/A) K_D - A)} = r_A \quad (30)$$

Dabei gilt für die bedingte Wahrscheinlichkeit $P(B/A)$:

$$\frac{2}{\frac{P(AAB)}{P(BAB)} + 2} = P(B/A) \quad (31)$$

Der Häufigkeitsquotient der Triaden AAB und BAB wurde experimentell bestimmt nach den Formeln:

$$\frac{P(AAB)}{P(BAB)} = \frac{I_{23}''}{I_{19}''} = Q'' \quad (32a) \quad \text{bzw.} \quad \frac{P(AAB)}{P(BAB)} = \frac{I_{24}}{I_{20}} = Q \quad (32b)$$

In Tabelle 23 sind die Monomerzusammensetzung, die dazugehörigen Q-Werte und die daraus berechneten r_A -Parameter zusammengefasst.

Die Depolymerisationskonstante K_D des α -Methylstyrols bei $+60^\circ\text{C}$ beträgt⁷⁹:

$$K_D = 7,1$$

Die sich aus den einzelnen r_A -Parametern ergebenden Mittelwerte sind:

$$\bar{r}_A'' = 0,45 \pm 0,16 \text{ und } \bar{r}_A = 0,46 \pm 0,13$$

x_A	Q''	Q	r_A''	r_A
	I_{23}''/I_{19}''	I_{20}/I_{24}		
0,45	0,25	0,33	0,193	0,277
0,55	0,40	0,67	0,221	0,447
0,65	0,60	0,73	0,234	0,309
0,79		1,81		0,534
0,80	1,60	1,46	0,405	0,351
0,85	1,75	2,38	0,313	0,511
0,90	5,70	3,10	1,356	0,465
0,90		4,20		0,782

Tabelle 23

Die Grössenordnung des gefundenen r_A -Parameters steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem von Stützel⁷ durch Parameteroptimierung gefundenen Wert von $r_A = 0,43$.

Abb. 53 zeigt die Auftragung von Q gegen x_A . Als Berechnungsgrundlage für die gerechnete Kurve diente $\bar{r}_A = 0,46$. Die starke Abweichung der Q'' -Werte (Dreiecke) bei höheren A-Gehalten im Copolymeren ist darauf zurückzuführen, dass im Resonanzbereich des meta-C-Atoms Überlagerungen mit Resonanzsignalen, die der Triade AAA zuzuordnen sind, auftreten.

Abb. 54 zeigt das Copolymerisationsdiagramm des Copolymerensystems. Kurve 1 ist gerechnet ohne Berücksichtigung der Depolymerisation mit den bereits bekannten r -Parametern. Aus der Berechnung von Zusammensetzungskurve 2 mit Hilfe des neuen r_A -Parameters mit Berücksichtigung der Depolymerisation folgt, dass ab x_A -Werten grösser 0,75 der A-Anteil im Copolymeren aufgrund der Depolymerisation deutlich geringer ist, was auch durch den Verlauf der Messpunkte angezeigt wird.

Der Einfluss der Depolymerisation auf die Verteilung der A-zentrierten Triaden ist in Abb. 55 dargestellt. Die Kurven 1,3,5 sind gerechnet mit $r_A = 0,46$ mit Berücksichtigung der Depolymerisation.

Die Abb. 55 zeigt, dass bei einem Monomergemisch bei $x_A = 0,7$ die Diadenbildung von A gegenüber der Monadenbildung bevorzugt ist, da der Depolymerisations- r -Parameter um den Faktor 2 grösser ist als der ohne angenommene Depolymerisation. Im Bereich x_A grösser 0,8 ist die Diadenbildung gegenüber der Triadenbildung bevorzugt, da hier der Depolymerisationseffekt stärker zum Tragen kommt. Die Abweichungen betragen in diesem Bereich bis zu 20 %.

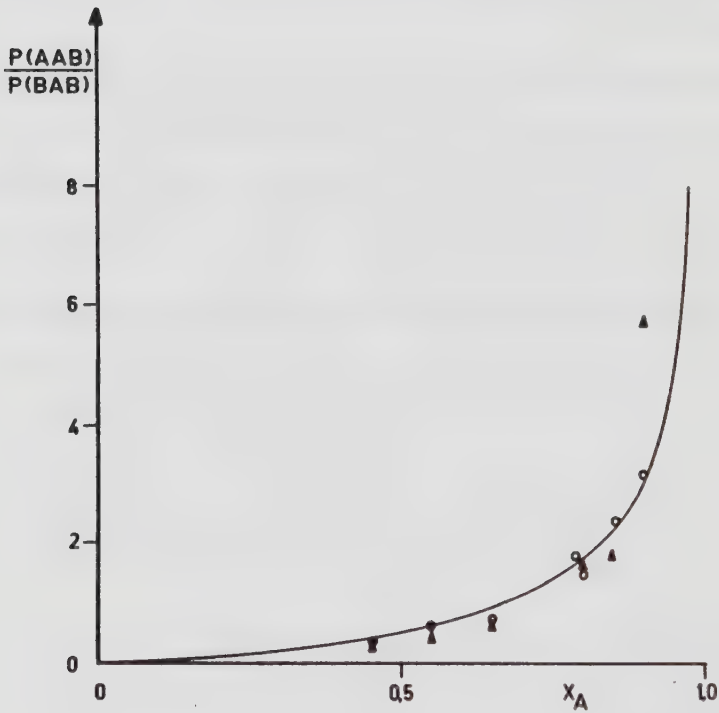


Abb. 53 Auftragung von $\frac{P(AAB)}{P(BAB)} = Q$ gegen x_A . Die Kurve ist berechnet mit $r_A = 0,46$ mit Depolymerisation. Q-Werte sind durch O und Q_p'' -Werte durch $\blacktriangle$ dargestellt.

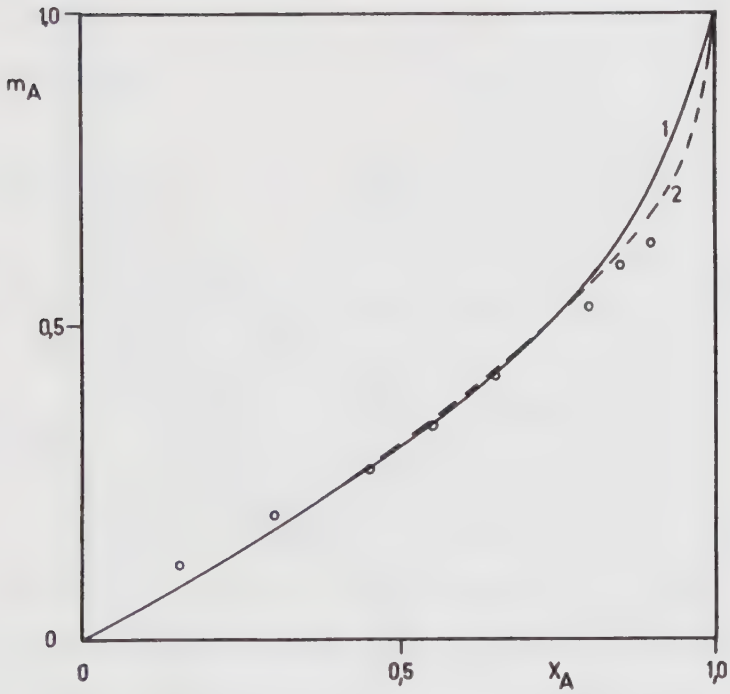


Abb. 54 Copolymerisationsdiagramm des Systems A-B rad.

Kurve 1 : $r_B = 1,79$ $r_A = 0,23$ ohne Depolymerisation

Kurve 2 : $r_B = 1,79$ $r_A = 0,46$ mit Depolymerisation

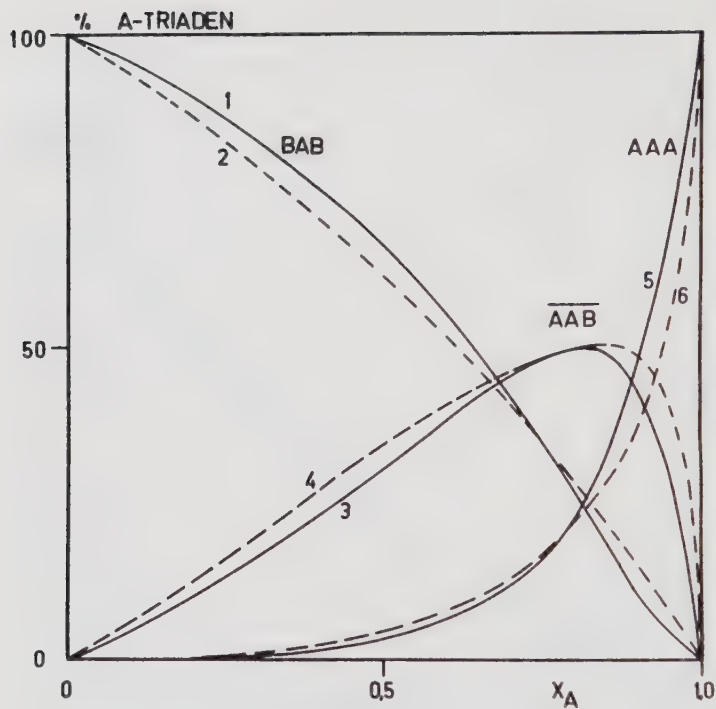


Abb. 55 Verteilung der A-zentrierten Triaden: Umsatz = 0

Kurven 1,3,5 mit $r_B = 1,79$ und $r_A = 0,23$ ohne Depolymerisation

Kurven 2,4,6 mit $r_B = 1,79$ und $r_A = 0,46$ mit Depolymerisation

12. Experimenteller Teil

12.1. Herstellung und Reinigung der Monomeren, Initiatoren und Lösungsmittel

α -Methylstyrol wurde 24 Stunden über LiAlH_4 gelagert, abfiltriert und anschliessend im Vakuum rektifiziert. Dann wurde n-Butyllithium bis zur bleibenden Rotfärbung zugesetzt und erneut im Vakuum unter Reinsthelium rektifiziert. Als Vorlage diente ein Kolben mit "Tschako-Hahn", so dass das Monomere unter Schutzgas entnommen werden kann¹⁰.

Styrol wurde zunächst zur Entfernung des Stabilisators mit einer wässrigen NaOH-Lösung mehrfach ausgeschüttelt, im Vakuum rektifiziert und bei -16°C gelagert. Unmittelbar vor Gebrauch wurde eine benötigte Menge mit Calciumhydrid versetzt und nach einigen Stunden das Styrol im Vakuum unter Schutzgas rektifiziert.

Butadien wurde freundlicherweise von der BASF zur Verfügung gestellt. Der Reinheitsgrad war so gross, dass es lediglich für die anionische Polymerisation noch einmal umkondensiert wurde.

THF wurde nacheinander mit KOH, Natrium und Natriumnaphthalin behandelt. Kurz vor Gebrauch wurde es noch einmal mit Natriumnaphthalin über eine Kolonne rektifiziert und unter Reinsthelium in einem "Tschako-Hahn"-Gefäss gelagert¹⁰.

n-Butyllithium 20 %ig in n-Heptan (Merck) diente als Initiator für die anionischen Copolymeren. Die Bestimmung des aktiven Lithiumgehaltes erfolgte durch potentiometrische Titration nach Collins⁷⁹. Die Initiatorlösung wurde unter Reinsthelium bei -20°C aufbewahrt.

n-Butyllithium- d_9 ⁸⁰: Der Initiator für die deuterierten Copolymeren wurde aus 2 ml n-Butyl(d_9)-bromid (Merck 99,5 % D) und Lithiummetallplättchen bei -10°C in reinst Heptan unter Helium als Schutzgas hergestellt. Als Reaktionsgefäß diente dazu ein Kolben mit Fritte, wie er in Abb. 56 dargestellt ist. Das Reaktionsgefäß diente gleichzeitig als Vorratsbehälter.

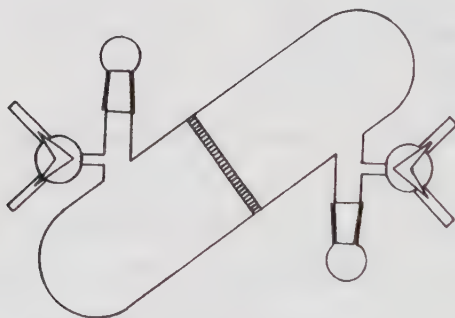


Abb. 56 Reaktionsgefäß für die Metallierungsreaktion

α -Trideuteromethyl- β, β -dideuterostyrol^{81,82}: 1 Mol Hexadeuteroacetone (Merck 99,5 % D) wurde mit 1 Mol Phenylmagnesiumbromid (Grignard-Lösung) entsprechend der Organikumsvorschrift umgesetzt. Das entstandene Carbinol wurde im Vakuum fraktioniert, anschliessend mit 5 Gew.-% 85 %iger Phosphorsäure versetzt und erneut destilliert. In der Vorlage sammelten sich 2 Phasen. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, das Vinylmonomere getrocknet und entsprechend der Reinigungsvorschrift für α -Methylstyrol aufgearbeitet.

1,1-4,4-Tetradeuterobutadien^{81,83}: 100 g (0,85 Mol) 2,5 Dihydrothiophen-1,1-dioxid (Butadiensulfon) wurden in 100 ml abs. Dioxan gelöst. Danach wurden 100 ml D₂O und 1 g Kaliumcarbonat (wasserfrei!) hinzugefügt. Nach 48-stündigem Stehen wurden D₂O und Dioxan durch Gefriertrocknung entfernt. Dieser Prozess wurde viermal wiederholt. Es resultiert sehr reines 2,2-5,5-Tetradeuterothiophen-1,1-oxid. Der Reinheitsgrad wurde ¹H-NMR-spektroskopisch kontrolliert. Der Festpunkt liegt bei 67 - 68°C (beginnende Zersetzung). Dieses Produkt wird in der üblichen Sulfonzersetzungsapparatur (Abb. 57) durch Erhitzen auf 100°C in 1,1-4,4-Tetradeuterobutadien-1,3 und SO₂ gespalten.

Das Produkt wurde jeweils unmittelbar vor Gebrauch hergestellt und durch Umkondensation nach einer Behandlung mit LiAlH₄ gereinigt.

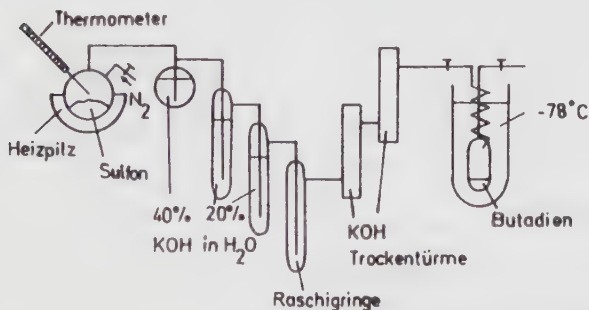


Abb. 57 Sulfonzersetzungsapparatur

α -Äthylstyrol⁸⁴: Der einzige Weg zur isomerenfreien Darstellung von α -Äthylstyrol läuft über eine Wittig-Reaktion mit Triphenylmethylphosphoniumjodid und Propiophenon (Phenyl-Äthyl-Keton)⁷⁰. 0,5 Mol Triphenylphosphin wurden in einem Erlenmeyerkolben in 300 ml Benzol gelöst und mit einer äquimolaren Menge Methyljodid versetzt. Das ausgefallene Salz wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

0,5 Mol Natriumhydrid wurden in einem 2-l -Dreihalsrundkolben mit Anschütz-Aufsatz, Rückflusskühler, KPG-Rührer und Tropftrichter mit Druckausgleich unter Schutzgas in 700 ml getrocknetem Dimethylsulfoxid gelöst und im Ölbad auf 80°C erwärmt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde im Eisbad gekühlt und mit einer Lösung von 0,5 Mol Phosphoniumsalz in 500 ml getrocknetem DMSO langsam versetzt.

Nach einer weiteren Viertelstunde Rühren bei Raumtemperatur wurde die Ylidlösung mit 0,5 Mol Propiophenon versetzt und weitere 2 Stunden bei +80°C gerührt.

Zur Aufarbeitung giesst man das Gemisch in 300 ml Wasser und extrahiert die organische Phase mit n-Pentan.

Nach Abrotieren des Pentans wurde bei erniedrigtem Druck rektifiziert.

Der Siedepunkt des Produktes liegt bei $K_{P_{20}} = 81^{\circ}\text{C}$. Die Reinigung erfolgt analog der des α -Methylstyrols und die Ausbeute betrug nach der letzten Reinigungsstufe 45 %.

12.2. Polymerisationsreaktionen

12.2.1. Radikalische Copolymere aus Butadien und Styrol^{7,8} bzw. α -Methylstyrol

Die radikalische Copolymerisation von Butadien mit α -Methylstyrol bzw. Styrol erfolgte in Substanz bei +60°C in abgeschmolzenen Glasampullen.

Als Initiator wurde α, α' -Azoisobutyronitril (AIEN) verwendet. Die Konzentration betrug $0,3 \cdot 10^{-4}$ Mol AIEN pro Mol Monomergemisch.

Das Butadien wurde mit Hilfe einer mit einem Kühlmantel versehenen Burette abgemessen, an deren unterem Ausgang die Ampullen angesetzt wurden (vgl. Apparateteil B in Abb. 58). Zur Aufarbeitung der Copolymeren wurden nach 1-2 Tagen Reaktionsdauer die Ampullen geöffnet, das Monomer-Polymer-Gemisch mit THF verdünnt und in Methanol ausgefällt.

Das Polymere wurde im Vakuum getrocknet und für einen weiteren Reinigungsschritt in CH_2Cl_2 gelöst und erneut in Methanol ausgefällt und getrocknet. Die Ausbeute betrug zwischen 5 - 7 % Copolymeres pro Ansatz.

12.2.2. Anionische Copolymere aus Butadien und α -Methylstyrol¹⁰

Zur Herstellung der anionischen statistischen Copolymeren wurde die in Abb. 58 dargestellte Hochvakuumapparatur verwendet.

Im Rechen (A) wurden das THF und das α -Methylstyrol noch einmal mit Natriumnaphthalin in THF vortitriert und anschliessend bei 10^{-4} Torr in den mittleren Kolben umkondensiert.

Durch ein Überleitungsrohr wurde dann die THF- α -Methylstyrollösung in das Dosiergefäss (B) übergedrückt.

Das gereinigte Butadien wurde in das graduierte Rohr im unteren Teil des Dosiergefässes einkondensiert. Über das angeschmolzene Kapillarrohr wurde es dann mit der THF- α -Methylstyrollösung in den auf -78°C gekühlten Reaktor (C) gespült. Der Start erfolgte mit einer Lösung von n-Butyllithium in n-Heptan, die im Heliumgegenstrom durch eine mit einer Schliffkappe verschliessbare Öffnung im oberen Teil des Reaktors zugesetzt wurde.

Die abbruchfreie Entnahme von Teilmengen des Reaktionsgemisches während der Polyreaktion erfolgte durch ein Ablassventil am Boden des Reaktors.

Die Aufarbeitung der Copolymeren erfolgte wie bereits bei der radikalischen Copolymerisation beschrieben.

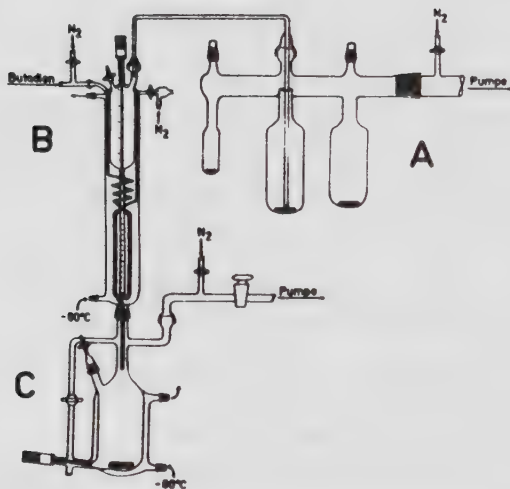


Abb. 58 Hochvakuumapparat¹⁰ für die Darstellung anionische Copolymeren aus Butadien und α -Methylstyrol

12.2.3. Anionische Copolymere aus 1,1-4,4 Tetradeuterobutadien und α -Trideutero- β, β -dideutero-styrol

Für die Synthese von partiell deuterierten Copolymeren aus 1,1-4,4-Tetradeuterobutadien und α -Trideuteromethyl- β, β -dideutero-styrol wurde ein Rechen, der es gestattet, kleine Monomermengen zu dosieren, verwendet, wie er in Abb. 59 dargestellt ist.

Durch das Messgefäß (B) ist es möglich, auch bei -78°C Butadienmengen von

0,05 bis 1,0 ml genau abzumessen.

Die Copolymerisation wird nach der Umkondensation der Monomeren bzw. des Lösungsmittels aus den Kolben (A) und (B) bzw. (D) im kühlbaren Reaktor (C) durchgeführt.

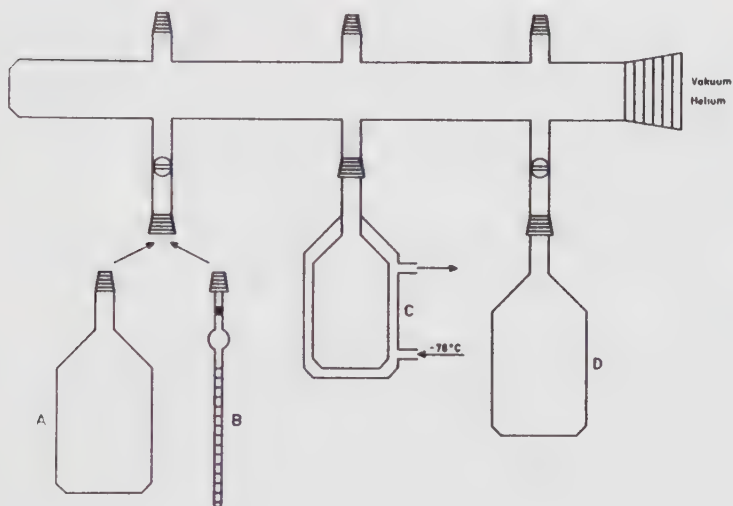


Abb. 59 Rechen für spezielle anionische Polymerisationen

Durch die Schliffansätze auf der oberen Rechenseite erfolgt das Vortitrieren bzw. das Initiieren der Copolymerisation. Die Aufarbeitung der Copolymeren erfolgte wie bereits beschrieben.

12.2.4. Anionische Copolymere aus Butadien und α -Äthylstyrol

Diese anionischen Copolymerisationen wurden ebenfalls mit der in Abb. 59 dargestellten Apparatur durchgeführt.

12.3. Polymeranaloge Hydrierung der Homo- und Copolymeren^{36,37}

In einem 500 ml Rundkolben mit KPG-Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter, wurden 100 ml Toluol zum Sieden erhitzt. Danach wurden 10 g p-Toluolsulfonsäurehydrazid (p-TSH) hinzugefügt und dann sofort 2 g ungesättigtes Polymeres (diese Angabe ist auf Polybutadien bezogen) in Form einer 15 %igen Toluollösung zugetropft.

Nach Beendigung des Zutropfens wurde noch 3 Stunden am Rückfluss gekocht. Die noch heisse Lösung wurde dann in kaltes Methanol geschüttet und das ausgefallene Polymere abfiltriert und wie üblich aufgearbeitet.

Die Hydrierung mit p-TSH verläuft nicht vollständig polymeranalog. Im Verlauf der Reaktion wird p-Toluolsulfonsäure gebildet, die mit noch nicht reduzierten Doppelbindungen eine Additionsreaktion eingeht³⁷.

Durch mehrfache Umfällung gereinigte Produkte zeigen im IR-Spektrum die charakteristischen Absorptionsbanden des Phenylringes.

Ebenso findet man in den ^{13}C -NMR-Spektren dieser Proben Resonanzsignale, die dem an die Doppelbindung addierten p-Tosylrest (p-TS) zugeordnet werden müssen.

Diese Nebenreaktion tritt aber nur zu einem geringen Prozentsatz auf und wird vor allem bei stark $\text{B}_{1,2}$ -haltigen Polymeren beobachtet.

12.4. IR- und NMR-spektroskopische Messungen

Zur Bestimmung der cis-1,4-, trans-1,4- und 1,2-Anteile in Polybutadienen eignen sich neben chemischen Methoden vor allen Dingen spektroskopische Analysenverfahren, da sie schneller und zerstörungsfrei arbeiten.

Für die Anwendung auf butadienhaltige Copolymeren empfehlen sich besonders die drei nachfolgend aufgeführten Methoden:

IR-Spektroskopie: Hampton¹⁹ und Binder²⁰ waren die ersten, die mit Hilfe der IR-Spektroskopie erfolgreich die verschiedenen Strukturanteile in Polybutadienen bestimmen konnten. Später folgende Arbeiten beschäftigen sich in der Hauptsache mit der genauen Bestimmung der Extinktionskoeffizienten²¹⁻²⁴. So konnten Tanaka²⁴ et al. zeigen, dass der Extinktionskoeffizient der Vinyl-Absorptionsbande von der Taktizität in 1,2-Polybutadienen abhängt. Die Methode wurde ebenso erfolgreich auf die Strukturbestimmung des Butadiens in Copolymeren mit Styrol angewendet, die aber nur einen geringen Styrolgehalt im Copolymeren aufwiesen. Die Aufnahme der IR-Spektren wurde mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer Modell 125 durchgeführt. Die Polymerlösungen waren 0,5 %ig in Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel. Die Schichtdicke betrug 1,1 mm.

Die Bestimmung der Anteile der Struktureinheiten trans-1,4 und 1,2 in den Homo- und Copolymeren erfolgte an Hand der Absorptionsbanden bei

966 cm^{-1} für trans-1,4

911 cm^{-1} für 1,2.

Der cis-Anteil wurde durch Differenzbildung zur Einwaage bestimmt.

Die dazugehörigen Extinktionskoeffizienten nach Ciambelli²² et al. betragen:

$$\epsilon_{966} = 2,33 \text{ ml cm}^{-1} \text{ mg}^{-1}$$

$$\epsilon_{911} = 2,67 \text{ ml cm}^{-1} \text{ mg}^{-1}$$

Die Auswertung der IR-Spektren mit diesen Extinktionskoeffizienten befand sich in Übereinstimmung mit Vergleichswerten, die durch ^1H -NMR-spektroskopische Messungen an Polybutadienen ermittelt worden waren.

^1H -NMR-Spektroskopie: Ebenfalls Tanaka²⁴ et al. bestimmten mit Hilfe der

^1H -NMR-Spektroskopie den Anteil an 1,2-Verknüpfungen in Polybutadienen.

Durch hochauflösende ^1H -NMR-Spektroskopie (300 MHz-Gerät) gelang es Morton^{85,86} et al., die Verteilung von cis-1,4- und trans-1,4-zentrierten Triaden in einem reinen 1,4-Polybutadien zu bestimmen. Die Bestimmung des 1,2-Anteils in Styrol-Butadien-Blockcopolymeren konnte von Morton⁸⁷ et al. ebenfalls erfolgreich durchgeführt werden. Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem 220 MHz-Gerät mit Supraleitmagnet der Firma Varian aufgenommen.

Die Proben wurden als 10 %ige Deuteriochloroformlösungen bei +60°C gemessen. Als innerer Standard dienten TMS und Methylenjodid. Mit einem Ott-Planimeter wurden die Flächen quantitativ ausgewertet.

^{13}C -NMR-Spektroskopie: In den letzten Jahren hat die ^{13}C -Fourier-Transform-NMR-Spektroskopie erheblich an Bedeutung gewonnen. Durch die Entwicklung besonders starker Supraleitmagneten und kleinen leistungsfähigen Computern hat sich die hochauflösende ^{13}C -NMR-Spektroskopie in der Polymeranalytik als eine Standardmethode zur Strukturanalyse etabliert⁸⁸⁻⁹⁰.

So konnten Elgert²⁵ et al. durch hochauflösende ^{13}C -NMR-Spektroskopie die Taktizität der seitenständigen Vinylgruppe in 1,2-Polybutadienen bestimmen. Ebenso gelang es, die cis-1,4- und trans-1,4-zentrierten Triaden in auf verschiedenste Art und Weise hergestellten Polybutadienen quantitativ zu bestimmen^{10,37-44}.

In Copolymeren des Butadiens mit Styrol¹⁷ bzw. α -Methylstyrol^{18,33} bzw. Methacrylnitril^{7,91} sowie in ternären Copolymeren aus Butadienen, α -Methylstyrol und Methacrylnitril⁷ wurden unter Anwendung der ^{13}C -NMR-Spektroskopie kompositive und konfigurative Sequenzen bestimmt.

Zur Messung der ^{13}C -NMR-Spektren standen die Impulsspektrometer HX 270 und HXS 360 (beide Geräte Spektrospin AG Fällanden/Zürich) und ein WH 270 (RWTH Aachen) zur Verfügung. Die Spektren wurden bei den ^{13}C -Frequenzen 67,88 (HX 270 und WH 270) und 90,51 MHz (HXS 360) aufgenommen. Je nach Spektrometer und Probe wurden 1-20 k⁺FID's ("free induction decays") mit je 16 k Datenpunkten akkumuliert. Lediglich im Falle der BE-Copolymeren wurden zur Verbesserung des S/R-Verhältnisses die Spektren mit 4 k Datenpunkten akkumuliert. Der Durchmesser der Probenröhrchen betrug 10 mm, die Lösungen waren 30 %ig in CDCl_3 .

Die Messtemperatur betrug zwischen 35 und 45°C.

Interner Standard war Octamethyltetrasiloxan (OMTS).

Alle Angaben der chemischen Verschiebungen sind auf OMTS bezogen. Es gilt

$$\delta_{\text{OMTS}} = \delta_{\text{TMS}} - 0,75$$

Wegen ihrer schlechten Löslichkeit und der fällungsmittelgleichen Wirkung des OMTS wurden die hydrierten Polymerproben ohne Standard gemessen. Als Referenzsignal wurde der Peak des Deuterochloroformtripletts gewählt, der bei 76,25 ppm erscheint.

Die quantitativen Flächenauswertungen erfolgten sowohl gravimetrisch als auch mit Hilfe eines Du Pont-310-Curveresolver.

$$+1 \text{ k} = 2^{10}$$

13. Zusammenfassung

Bisher wurde angenommen, dass die Häufigkeit von 1,4- bzw. 1,2-Verknüpfungen des Butadiens in radikalischen Copolymeren mit Styrol bzw. α -Methylstyrol und in anionischen Copolymeren mit α -Methylstyrol identisch der in den entsprechenden Homopolymeren ist.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, dass die 1,4- bzw. 1,2-Verknüpfung des Butadiens von seinem Molenbruch im Monomergemisch (x_B) abhängt.

Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Die quantitative Auswertung der IR-Spektren der radikalischen Copolymeren aus Butadien und Styrol bzw. α -Methylstyrol ergibt, dass die 1,2-Verknüpfungen des Butadiens im Copolymeren mit steigendem x_B zunehmen.

Dieser Effekt wird durch die quantitative Bestimmung der 1,2-Verknüpfung des Butadiens in den ^{13}C -NMR-Spektren der radikalischen Copolymeren mit hydrierter Butadieneinheit bestätigt.

Hierzu mussten die ^{13}C -NMR-Spektren der radikalischen Copolymeren mit hydrierter Butadieneinheit zugeordnet werden.

Aus den ^1H -NMR-Spektren anionischer Copolymeren aus teildeutiertem Butadien und α -Methylstyrol wurde die Häufigkeit von 1,4-Verknüpfungen bestimmt. Durch geeignete Auswertung der ^{13}C -NMR-Spektren der anionischen Copolymeren aus Butadien und α -Methylstyrol konnte die Häufigkeit der 1,4-Verknüpfungen quantitativ ermittelt werden.

Die Messungen ergeben, dass auch bei den anionischen Copolymeren mit steigendem x_B die Häufigkeit von 1,4-Verknüpfungen des Butadiens abnimmt bzw. die der 1,2-Verknüpfungen zunimmt.

Am Beispiel des radikalischen Copolymerisationssystems Butadien- α -Methylstyrol wird ein erweitertes "penultimate"-Modell diskutiert.

Mit dieser Modellvorstellung kann die beobachtete Abhängigkeit der 1,2-Verknüpfung des Butadiens von der Zusammensetzung des Monomergemisches bei den untersuchten Copolymersystemen vollständig beschrieben werden. Die berechnete Abhängigkeit der Häufigkeit der 1,2-Verknüpfungen von der Zusammensetzung des Monomergemisches ist in Abb. 60 dargestellt.

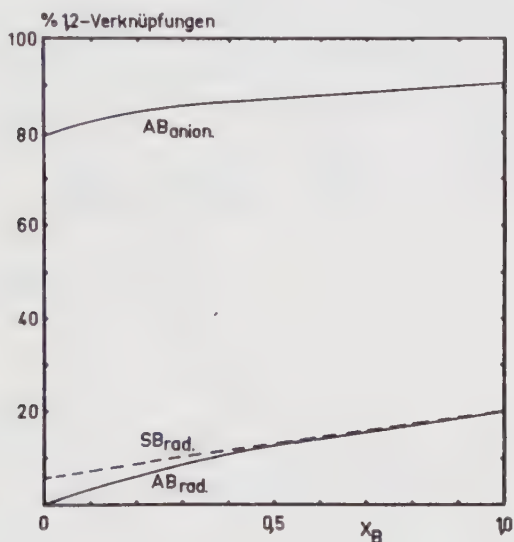


Abb. 60 Häufigkeit der 1,2-Verknüpfungen des Butadiens als Funktion des Butadienanteils im Monomergemisch, berechnet für die Copolymer-systems Styrol-Butadien bzw. α -Methylstyrol-Butadien radikalisch ($SB_{rad.}$ bzw. $AB_{rad.}$) und α -Methylstyrol-Butadien anionisch ($AB_{anion.}$)

Am Beispiel der anionischen Copolymeren aus Butadien und α -Methylstyrol wird der Einfluss der Veränderung der Verknüpfungsart des Butadiens auf die Bestimmung der r -Parameter und die Berechnung der Häufigkeit butadienzentrierter kompositiver Triaden untersucht.

Der Einfluss der Vergrößerung des α -Substituenten auf die 1,4-Verknüpfung des Butadiens wird diskutiert.

Eine weiterführende Anwendung der ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen an den hydrierten radikalischen Copolymeren aus Butadien und α -Methylstyrol ist die einfache Bestimmung des r_A -Parameters unter Berücksichtigung der Depolymerisation.

Die Auswertung ergibt: $r_A = 0,46$ ($r_A = 0,23$ ohne Depolymerisation⁷).

14. Anhang I

Gleichungen zur Berechnung der Häufigkeit kompositiver Diaden und Triaden

Die Berechnung der Verteilung der kompositiven Sequenzen erfolgt mit Hilfe der bedingten Wahrscheinlichkeiten⁹². Die bedingten Wahrscheinlichkeiten geben die Verknüpfungswahrscheinlichkeit für ein Monomeres an ein vorliegendes Kettenende an. So ist z.B. die bedingte Wahrscheinlichkeit, dass eine B-Einheit an ein A-aktives Kettenende angelagert wird nach dem "ultimate"-Modell

$$P(B/A) = \frac{1}{1 + r_A} \frac{A/B}{A + A} = \frac{B}{r_A A + A} \quad (33)$$

Für den umgekehrten Fall gilt:

$$P(A/B) = \frac{1}{1 + r_B} \frac{A}{A + r_B A} = \frac{A}{A + r_B A} \quad (34)$$

Definitionsgemäss gilt:

$$P(B/A) + P(A/A) = P(A/B) + P(B/B) = 1 \quad (35)$$

D.h. die Wahrscheinlichkeit, dass ein A-Monomeres auf ein Kettenende A* bzw. ein B-Monomeres auf ein Kettenende B* folgt, ist

$$P(A/A) = 1 - P(B/A) \quad (36a) \quad \text{bzw.} \quad P(B/B) = 1 - P(A/B) \quad (36b)$$

Dividiert man Gleichung (34) durch Gleichung (33), erhält man auf der rechten Seite den gleichen Ausdruck wie in der Copolymerisationsgleichung (1).

Daraus folgt:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{P(A/B)}{P(B/A)} \quad (37)$$

Die Häufigkeit chemischer Diaden berechnet sich wie folgt:

$$P(AB) = m_A P(B/A) \quad (38a) \quad P(BA) = m_B P(A/B) \quad (38b)$$

$$P(AA) = m_A P(A/A) \quad (39c) \quad P(BB) = m_B P(B/B) \quad (39d)$$

Aus Gl. (37) folgt, dass Gl. (38a) und (38b) gleich sind, d.h. bei der binären Copolymerisation ist die Monomerabfolge AB gleich häufig wie die Abfolge BA⁹³:

$$P(AB) = P(BA)$$

Die für die Berechnung der Sequenzlängenverteilung wichtigen bedingten Wahrscheinlichkeiten für den erweiterten Fall des "penultimate"-Modells wurden von Merz⁹ et al. abgeleitet:

$$P(B/AA) = \frac{1}{1 + r_{AA} A/B} \quad (39a) \quad P(A/AA) = 1 - P(B/AA) \quad (39b)$$

$$P(B/BA) = \frac{1}{1 + r_{BA} A/B} \quad (39c) \quad P(A/BA) = 1 - P(B/BA) \quad (39d)$$

$$P(A/BB) = \frac{1}{1 + r_{BB} B/A} \quad (39e) \quad P(B/BB) = 1 - P(A/BB) \quad (39f)$$

$$P(A/AB) = \frac{1}{1 + r_{AB} B/A} \quad (39g) \quad P(B/AB) = 1 - P(A/AB) \quad (39h)$$

Aus diesen Gleichungen hat Harwood⁶ dann die Beziehungen für die chemischen Diaden-, Triadenhäufigkeiten, usw. aufgestellt. So gilt für die Häufigkeiten chemischer Diaden $P(AA)$, $P(BB)$, $P(AB) + P(BA)$:

$$P(AB) = P(BA) = \frac{1}{2 + P(A/BA)/P(B/AA) + P(B/AB)P(A/BB)} \quad (40a)$$

$$P(AA) = P(AB) \frac{P(A/BA)}{P(B/AA)} \quad (40b) \quad P(BB) = P(AB) \frac{P(B/AB)}{P(A/BB)} \quad (40c)$$

Für die Häufigkeiten der B-zentrierten Triaden BBB, BBA und ABA erhält man die Gleichungen:

$$P(BBB) = \frac{P(BB) P(B/BB)}{m_B} \quad (41a) \quad P(ABA) = \frac{P(AB) P(A/AB)}{m_B} \quad (41b)$$

$$P(BBA) + P(ABB) = \frac{2 P(BB) P(A/BB)}{m_B} \quad (41c)$$

Für die Häufigkeiten der A-zentrierten Triaden erhält man analog:

$$P(AAA) = \frac{P(AA) P(A/AA)}{m_A} \quad (42a) \quad P(BAB) = \frac{P(AB) P(B/AB)}{m_A} \quad (42b)$$

$$P(AAB) + P(BAA) = \frac{2 P(BA) P(A/BA)}{m_A} \quad (42c)$$

15. Anhang II

Ableitung einer Beziehung zur experimentellen Bestimmung des r_A -Parameters des radikalischen Butadien- α -Methylstyrol-Copolymer- systems unter Berücksichtigung der Depolymerisation

Nach Wittmer⁷⁷ lautet die Copolymerisationsgleichung für partiell reversible Copolymer-
systeme:

$$\frac{dA}{dB} = \frac{1 + r_A \frac{A}{B} - r_A \frac{K_D}{B} (1-x_1)}{1 + r_B \frac{B}{A}} \quad (43)$$

mit dem Ausdruck für $(1-x_1)$:

$$(1-x_1) = \frac{r_A (A + K_D) + B}{2 r_A K_D} - \sqrt{\left[\frac{r_A (A + K_D) + B}{2 r_A K_D} \right]^2 - \frac{A}{K_D}} \quad (44)$$

K_D bedeutet hierbei die Gleichgewichtskonstante des Depolymerisations-
Polymerisations-Gleichgewichts. Sie ist mit der Gleichgewichtskonzentration
von A (Mol/Liter) identisch.

Die obige Copolymerisationsgleichung mit Gl. (44) als Lösung für $(1-x_1)$
hat zur Folge, dass die Bestimmung der r-Parameter nach den Methoden von
Finman-Ross bzw. Mayo-Lewis nicht mehr durchgeführt werden kann.

Bei einer derart komplizierten Gleichung ist die r-Parameterbestimmung nur
noch durch rechnerisch sehr aufwendige Parameteroptimierungsverfahren durch-
führbar, die den Einsatz von Grosscomputern erfordern.

In Anhang I wird gezeigt, dass die Copolymerisationsgleichung auch durch
das Verhältnis der bedingten Wahrscheinlichkeiten der Alternierungsreak-
tionen ausgedrückt werden kann:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{P(A/B)}{P(B/A)} \quad (37)$$

Wenden wir Gl. (37) auf Gl. (43) an, so folgt daraus für

$$P(B/A) = \frac{1}{1 + r_A \frac{A/B}{A/B} - r_A \frac{K_D/B}{K_D/B} (1-x_1)} \quad (45)$$

oder aufgelöst nach $(1-x_1)$:

$$B/r_A K_D + A/K_D - B/r_A K_D P(B/A) = 1-x_1 \quad (46)$$

In Gleichung (46) wie auch in Gl. (44) ist $(1-x_1)$ eine Funktion der Grösse r_A , so dass nunmehr ein System von 2 linear unabhängigen Gleichungen mit 2 Unbekannten vorliegt, das exakt lösbar ist.

Durch Einsetzen von Gl. (46) in die quadrierte Form von Gl. (44) und Auflösen nach r_A , erhält man die Bestimmungsgleichung:

$$\frac{B (P(B/A) - 1)}{P(B/A) (K_D - P(B/A) K_D - A)} = r_A \quad (47)$$

r_A ist jetzt nur noch eine Funktion der Monomerkonzentrationen und der bedingten Wahrscheinlichkeit $P(B/A)$.

Kennt man z.B. die Häufigkeiten der Sequenzen AAB und BAB wie im vorliegenden Falle des radikalischen AB-Copolymersystems, so kann man $P(B/A)$ berechnen:

Es gilt:

$$P(BAB) = m_B P(A/B) P(B/A) \quad (48)$$

$$P(AAB) + P(BAA) = m_A P(B/A) P(A/A) + m_B P(A/B) P(A/A) \quad (49)$$

Nach Gleichung (37) ist:

$$m_A P(B/A) = m_B P(A/B) \quad (50)$$

Durch Anwenden von Gl. (50) auf Gl. (48) und (49) erhalten wir

$$m_A P(B/A)^2 = P(BAB) \quad (51)$$

$$2 m_A P(B/A) P(A/A) = P(AAB) \quad (52)$$

Dividiert man jetzt Gl. (52) durch Gl. (51) und ersetzt $P(A/A)$ durch $1 - P(B/A)$ gemäss Definitionsgleichung (36a), folgt:

$$\frac{2 (1 - P(B/A))}{P(B/A)} = \frac{P(AAB)}{P(BAB)} = Q \quad (53)$$

oder

$$\frac{2}{Q + 2} = P(B/A) \quad (54)$$

Um sich von der Richtigkeit von Gl. (47) und Gl. (54) zu überzeugen, wurden mit einem angenommenen r_A -Parameter von $r_A = 0,23$ bei verschiedenen Monomermischungen Werte für $1-x_1$ nach Gl. (44) berechnet, und mit Hilfe der bedingten Wahrscheinlichkeiten dann die Q-Werte. Die so erhaltenen Q-Werte wurden in Gl. (54) eingesetzt, $P(B/A)$ berechnet und schliesslich mit diesen Werten r_A nach Gl. (47) bestimmt. Zur Ermittlung der Fehlerfortpflanzung wurde bei konstanter Monomermischung Q variiert und jeweils dazu der r_A -Parameter berechnet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 22 zusammengefasst:

x_A	$1-x_1$	Q	r_A	$\Delta Q (\%)$	$\Delta r_A (\%)$
0,55	0,173	0,417	0,233	----	----
0,80	0,356	1,107	0,233	----	----
0,80	0,356	1,20	0,262	9,1	12,5
0,80	0,356	0,90	0,174	18,2	25,3

Tabelle 24

Die Tabelle zeigt, dass ein Fehler in der Bestimmung von Q eine Vergrößerung dieses Fehlers um 39 % für den r_A -Wert zur Folge hat.

16. Literaturverzeichnis

- 1) H.G. Elias: Makromoleküle, Hüthig & Wepf Verlag, Basel, 2te Auflage
- 2) T. Alfrey, G. Goldfinger: J. Chem. Phys. 12 (1944) 205
- 3) F.R. Mayo, F.M. Lewis: J. Am. Chem. Soc. 66 (1944) 1594
- 4) M. Finemann, S.D. Ross: J. Polymer Sci. 5 (1950) 259
- 5) P.W. Tidewell, G.A. Mortimer: J. Polymer Sci. A-1 3 (1965) 369
- 6) H.J. Harwood, N.W. Johnston, H. Piotrowsky: J. Polymer Sci.
C-25 (1968) 23
- 7) B. Stützel: Dissertation Freiburg 1976
- 8) R. Wohlschiess: Dissertation in Arbeit
- 9) E. Merz, T. Alfrey, G. Goldfinger: J. Polymer Sci. 1 (1946) 75
- 10) E. Seiler: Dissertation Freiburg 1970
- 11) F.A. Bovey: Polymer Conformation and Configuration,
Academic Press, N.Y. 1969
- 12) B.I. Nakhmanovich, R.V. Basova, A.A. Arest-Yakubovich:
J. Macromol. Sci. A-9(4) (1975) 575
- 13) H.J. Harwood: Angew. Chem. 77 (1965) 405
- 14) H.J. Harwood: Angew. Chem. 77 (1965) 1124
- 15) H.J. Harwood, W.M. Ritchey: J. Polymer Sci. B-3 (1965) 419
- 16) K.F. Elgert, G. Quack, B. Stützel: Polymer 16 (1975) 154
- 17) A.L. Segre, M. Delfini, F. Conti, A. Boicelli: Polymer
16 (1975) 338
- 18) W. Siebourg: Diplomarbeit Freiburg 1974
- 19) R.R. Hampton: Anal. Chem. 21 (1949) 923
- 20) J.L. Binder: ibid. 26 (1954) 1877
- 21) R.R. Silas, J. Yates, V. Thornton: ibid. 31 (1959) 529
- 22) D. Morero, A. Santambrogio, L. Porri, F. Ciambelli:
Chim. e Ind. 41 (1959) 758

- 23) P. Simák, G. Fahrbach: Angew. Makromol. Chem. 12 (1970) 73
- 24) Y. Tanaka, Y. Takeuchi, M. Kobayashi, H. Tadokoro:
J. Polymer Sci. A-2 9 (1971) 43
- 25) K.F. Elgert, G. Quack, B. Stützel: Makromol. Chem. 175 (1974) 1955
- 26) V.D. Mochel: J. Polymer Sci. A-1 10 (1972) 523
- 27) J. Furukawa, E. Kobayashi, N. Katshuki, T. Kawagoe:
Makromol. Chem. 175 (1974) 237
- 28) K.F. Elgert, B. Stützel, P. Frenzel, H.-J. Cantow, R. Streck:
Makromol. Chem. 170 (1973) 257
- 29) K.F. Elgert, G. Quack, B. Stützel: *ibid.* 176 (1974) 759
- 30) K.F. Elgert, G. Quack, B. Stützel: Polymer 15 (1974) 612
- 31) K.F. Elgert, G. Quack, B. Stützel: Polymer 16 (1975) 154
- 32) A.D.H. Clague, J.A.M. van Broekhoven, L.P. Blaauw:
Macromolecules 7 (1974) 348
- 33) W. Ritter: Diplomarbeit Freiburg 1974
- 34) R.S. Dewey, E.E. van Tamelen: J. Amer. Chem. Soc. 83 (1961) 3729
- 35) J. Thiele: Ann. 27 (1892) 127
- 36) H.J. Harwood, D.B. Russel, J.J. Verthe, J. Zymonas: Makromol.
Chem. 163 (1973) 1
- 37) L.A. Mango, R.W. Lenz: Makromol. Chem. 163 (1973) 13
- 38) L.P. Lindemann, J.Q. Adams: Anal. Chem. 42 (1971) 1245
- 39) J.C. Randall: J. Polymer Sci. A-1 13 (1975) 901
- 40) C. Feeger: Diplomarbeit Freiburg 1975
- 41) J.C. Randall: J. Polymer Sci. A-1 13 (1975) 1975
- 42) Y. Inoue, A. Nishioka, R. Chûjô: Makromol. Chem. 156 (1972) 207
- 43) K.F. Elgert, R. Wicke, B. Stützel, W. Ritter: Polymer 16
(1975) 467
- 44) R. Wicke: Dissertation Freiburg 1976

- 45) K.E. Weale: Addition Polymerisation at High Pressure,
Quarterly Revs. 16 (1962) 267
- 46) D.E. Dorman, M. Jautelat, J.D. Roberts: J. Org. Chem. 36 (1971) 2757
- 47) J.B. Stothers: Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, N.Y. 1972
- 48) H. Günther: NMR-Spektroskopie, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1973
- 49) T.C. Farrar, E.D. Becker: Pulse and Fourier Transform NMR,
Introduction to Theory and Methods, Academic Press, N.Y. 1971
- 50) D.O. Hummel: Atlas der Kunststoffanalyse Bd. I, Verlag Chemie,
Weinheim 1968
- 51) C.J. Carman: private Mitteilung
- 52) W. Ritter: Dissertation in Arbeit
- 53) W. Gronski, G. Quack, N. Murayama, K.F. Elgert: Makromol.
Chem. 176 (1975) 3605
- 54) I.R. Lyster jr., C.G. Levy: Carbon-13 Nuclear Spin Relaxation,
in C.G. Levy: Topics in Carbon-13 NMR Spectroscopy Vol. 1,
Interscience Publishers, N.Y. 1974
- 55) G. Quack: Dissertation Freiburg 1976
- 56) K. Ingold in J.K. Kochi: Free Radicals Vol. I, S. 99
Interscience Publishers, N.Y. 1970
- 57) F.E. Condon: J. Polymer Sci. 11 (1953) 139
- 58) W. Taft in M.S. Newman: Steric Effects in Organic Chemistry
Wiley & Sons N.Y. 1956
- 59) K.J. Laidler: Reaktionskinetik II, Bibliographisches Institut,
Mannheim 1973
- 60) T. Fujita, C. Takayma, M. Nakajima: J. Org. Chem. 38 (1973) 1623
- 61) P.I. Abel in J.K. Kochi: Free Radicals Vol. II, Interscience
Publishers, N.Y. 1970
- 62) C. Walling: Free Radical Chainreactions, Interscience
Publishers, N.Y. 1970

- 63) E.R. Mayo, C. Walling: Chem. Rev. 46 (1950) 191
- 64) W. Gebert, J. Hinz, H. Sinn: Makromol. Chem. 144 (1971) 97
- 65) M. Morton, R.D. Sanderson, R. Sakata: Macromolecules 6 (1973) 181
- 66) M. Morton, R.D. Sanderson, R. Sakata: J. Polymer Sci. B-9
(1971) 61
- 67) S. Bywater, D.J. Worsfold, G. Hollingsworth:
Macromolecules 5 (1972) 389
- 68) H.L. Hsieh: J. Polymer Sci. A-1 3 (1965) 181
- 69) K.F. Elgert, E. Seiler, G. Puschendorf, H.-J. Cantow:
Makromol. Chem. 165 (1973) 245
- 70) H. Gisser, H.E. Mertwoy: Macromolecules 2 (1969) 461
- 71) C.G. Overberger, E.M. Pearce, D. Tanner: J. Amer. Chem. Soc.
80 (1958) 1761
- 72) R.D. Snow, F.E. Frey: J. Amer. Chem. Soc. 65 (1943) 2417
- 73) J. Brandrup, E. Immergut: Polymer Handbook, Interscience
Publishers, N.Y. 1966
- 74) G.G. Lowery: J. Polymer Sci. 57 (1960) 463
- 75) M. Izu, K.F. O'Driscoll: J. Polymer Sci. A-1 8 (1970) 1675
- 76) J.A. Howell, M. Izu, K.F. O'Driscoll: J. Polymer Sci.
A-1 8 (1970) 699
- 77) P. Wittmer: Makromol. Chem. 103 (1967) 188
- 78) M. Izu, K.F. O'Driscoll, R.J. Hill, M.J. Quinn, H.J. Harwood:
Macromolecules 5 (1972) 90
- 79) P.F. Collins: Anal. Chem. 33 (1961) 468
- 80) K. Ziegler, H. Colonius: Ann. 479 (1930) 135
- 81) G. Puschendorf: Dissertation Freiburg 1973
- 82) Organikum, Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970
- 83) A.C. Cope, G.A. Berchtold, D.L. Ross: J. Amer. Chem. Soc.
83 (1961) 3859

- 84) Organic Reactions Vol. 1, New York 1947
- 85) E.R. Santee, R. Chang, M. Morton: J. Polymer Sci. B-11 (1973) 449
- 86) E.R. Santee, V.D. Mochel, M. Morton: *ibid.* B-11 (1973) 453
- 87) M. Morton, J. McGrath, P.C. Juliano: *ibid.* C-26 (1969) 99
- 88) J. Schaefer: Macromolecules 2 (1969) 210
- 89) J. Schaefer: *ibid.* 2 (1969) 533
- 90) J. Schaefer: *ibid.* 4 (1971) 98
- 91) K.F. Elgert, B. Stützel, I. Forgo: Polymer 16 (1975) 671
- 92) G. Goldfinger, T. Kane: J. Polymer Sci. 3 (1948) 462
- 93) H.J. Harwood, W.M. Ritchey: J. Polymer Sci. B-2 (1964) 601
- 94) F.S. Dainton, K.J. Ivin: Nature (London) 162 (1948) 705
- 95) F.S. Dainton, K.J. Ivin: Quart. Rev. (Chem. Soc. London) 12 (1958) 61
- 96) K. Mislow: Einführung in die Stereochemie, Verlag Chemie, Weinheim 1967
- 97) E.J. Meehan: J. Polymer Sci. 1 (1946) 175

Lebenslauf

Ich wurde am 31. Januar 1950 als zweites Kind des damaligen Rechtsanwalts Dr. Werner Siebourg und seiner Frau Rosemarie geb. Lehrell in Bad Godesberg geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule und anschliessend des Pädagogiums Otto-Kühne-Schule in Bad Godesberg legte ich 1968 das Abitur ab.

Im Wintersemester 1968/69 begann ich an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg das Studium der Chemie, das ich im Frühjahr 1974 durch eine Diplomarbeit über "Strukturuntersuchungen an Copolymeren aus α -Methylstyrol und Butadien durch ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie" unter der Leitung von Professor Dr. H.-J. Cantow am Institut für Makromolekulare Chemie abschloss. Seit April 1974 arbeite ich am gleichen Institut ebenfalls bei Professor Dr. H.-J. Cantow an meiner Dissertation.



